ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1850.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXIX.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT FÜNF UND FUNFZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1850.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes LXXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 21. *März* 1850.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 12. *April* 1850.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 3. *Mai* 1850.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

1850. ANNALEN №. 1
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIX.

I. *Ueber die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in gedeckten Pfeifen von ungleicher Weite; von C. Sondhaufs in Breslau.*

Die Erscheinung, dafs Kugeln, welche man an Glasröhren von 2 bis 3 Millim. Weite geblasen, manchmal, so lange sie stark erhitzt sind, einen Ton hören lassen, mögen schon viele Physiker, die sich mit der Bearbeitung des Glases vor der Glasbläserlampe beschäftigten, zufällig wahrgenommen haben; Beobachtungen haben darüber nur Pinaud (*l'Institut* No. 131. *p.* 366 und Pogg. Ann. XLII. S. 610. 1837) und C. Marx (Erdmann's Journal für practische Chemie XXII. S. 129. 1841) bekannt gemacht. Beide Beobachter haben eine Anzahl schätzbarer Bemerkungen mitgetheilt und Pinaud insbesondere hat auch Versuche über die Abhängigkeit der Tonhöhe von der Länge der Röhre angestellt; doch haben sie das Schwingungsgesetz der Luft in diesen Apparaten nicht ausgemittelt und weichen überdiefs in ihren Ansichten über die Entstehung dieser Töne von einander ab, so dafs eine gründliche Untersuchung dieser räthselhaften Erscheinung sehr wünschenswerth erscheinen mufs. Ich hatte dieselbe schon vor Pinaud's Bekanntmachung bei der Anfertigung von gläsernen Platzkugeln zufällig bemerkt und darüber auch einige Versuche angestellt, wurde jedoch durch Pinaud's Arbeit von der weiteren Verfolgung derselben abgehalten. Seit jener Zeit habe ich aber bei gelegentlicher Anfertigung von solchen tönenden Röhren eine Menge von Eigenthümlichkeiten in dieser Erscheinung bemerkt, welche den früheren Beobachtern entgangen sind, und wurde hierdurch zu einer genauern Untersuchung veranlafst.

Anfänglich benutzte ich zur Anfertigung meiner tönenden Röhren meistens weitere Glasröhren, die ich an dem einen Ende zuschmolz, dann in einiger Entfernung von demselben in einen Hals von 1 bis 2 Millimeter Weite und verschiedener Länge auszog, wie Figur 1, Taf. I. zeigt. Entsteht durch starke Erhitzung des Theils *ab* noch kein Ton, so wird derselbe in eine Kugel aufgeblasen und diese vergröfsert und wieder zusammengeschmolzen bis der Ton hörbar wird. Der Apparat hat dann die in Figur 2, Taf. I. abgebildete Gestalt. Marx hat Röhren von dieser Form ausschliefslich angewandt. Später habe ich, wie Pinaud, nur cylindrische und meistens engere Röhren benutzt, welche zur Untersuchung der Schwingungsgesetze geeigneter sind. An diese wird auf gewöhnliche Weise eine Kugel geblasen und so lange vergröfsert, bis der Ton anspricht. Ich glaube vor der Untersuchung des Schwingungsgesetzes zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Erscheinung voranschicken zu müssen.

1. Dafs der Ton in Folge der Schwingungen der Luft und nicht des Glases entsteht, haben die früheren Beobachter offenbar schon erkannt, wenn auch nicht hervorgehoben und begründet. Folgende Beobachtungen dürften darüber keinen Zweifel lassen: Man kann die Röhre und die Kugel während des Tönens an jeder beliebigen Stelle berühren und festhalten, ohne dafs irgend eine Aenderung erfolgt. Man kann die Röhre zerschneiden und mit gutschliefsenden durchbohrten Korken wieder zusammensetzen (Fig. 4, Taf. I.), man kann den Hals beim Punkte *c* (Fig. 2, Taf. I.) abbrechen und mit einem Korke in eine Röhre von beliebiger Substanz, z. B. Pappe, Holz, Metall, wieder einsetzen (Fig. 5, Taf. I.) und erhält, wenn die Dimensionen des Apparats dieselben geblieben sind, durch Erhitzung der Kugel wieder denselben Ton. Dieser Umstand giebt ein vorzügliches Mittel an die Hand, die Erscheinung zu studiren. Die Kugel kann ferner bedeutende Sprünge haben und tönt dennoch. Beim Einführen von kalten Flüssigkeiten in noch heifse Kugeln haben diese einigemal, be-

sonders in der Nähe des Punktes *b*, fast ringsherum gehende Sprünge bekommen und dennoch denselben Ton kräftig angegeben. Aufserdem wird noch aus dem im Folgenden ermittelten Schwingungsgesetze und der Beziehung auf gedeckte Pfeifen unzweifelhaft hervorgehen, dafs die Luft der tönende Körper ist.

2. Marx hat schon bemerkt, dafs zwischen den Dimensionen der einzelnen Theile des Apparates, nämlich der Kugel und der Weite und Länge der Röhre und des Halses, ein angemessenes Verhältnifs stattfinden mufs, damit der Ton anspreche. Haben die einzelnen Theile zu einander dieses zweckmäfsige Verhältnifs, so wird der Ton bei einer mäfsigen Erhitzung, die von dem Glühen des Glases noch entfernt ist, schon hörbar. Ich habe in die Kugel eines gut ansprechenden Apparats feinen Schrot geschüttet und gefunden, dafs bei Erhitzung der Kugel der Ton schon erzeugt wurde, als das Blei eben zu schmelzen anfing; denn wenn auch einige Kügelchen weich wurden und zusammenbackten, so rollte doch der gröfsere Theil derselben beim Drehen des Apparats während des Tönens in der Kugel ungeschmolzen herum. Es reichte also hier schon eine Temperatur von ungefähr 310° C. hin, um den Ton zu erzeugen. Aendert man dagegen eine einzelne Dimension, während die übrigen ungeändert bleiben, so ist eine stärkere Erhitzung der Kugel erforderlich, um den Apparat zum Tönen zu bringen. Ich bemerke noch, dafs die Erhitzung der Stelle, wo die Kugel an der Röhre sitzt, besonders wichtig ist, indem manche Kugeln, die bis zum Glühen erhitzt, nicht ansprachen, den Ton sogleich hören liefsen, wenn die Flamme auf jene Stelle gerichtet wurde. Gröfsere Kugeln tönen, beim Punkte *b* erhitzt, nicht selten, während die Kugel beim Punkte *a* so mäfsig erwärmt ist, dafs man dort den Finger ungestraft einige Sekunden anlegen kann. Ich habe Apparate von der in Fig. 8, 9, und 10, Taf. I. abgebildeten Gestalt angefertigt und gefunden, dafs durch die stärkste Erhitzung der oberen Kugel *a* der Ton nicht erzeugt wurde, dagegen bei Erhitzung der un-

tern Kugel *b* leicht ansprach, wenn auch die obere sich ganz aufserhalb der Flamme befand.

3. Die Höbe des Tones ändert sich mit jeder der genannten fünf Dimensionen, und zwar in der Weise, wie die beiden früheren Beobachter im Allgemeinen angegeben haben. Pinaud giebt richtig an, dafs der Ton um so tiefer ist, je gröfser die Kugel, je länger die Röhre und je kleiner der Durchmesser derselben ist, und Marx findet aufserdem noch in Beziehung auf die halsähnliche Verengung der Röhre, dafs der Ton tiefer wird, wenn der Hals länger und enger gemacht wird. Von der Richtigkeit dieser leicht zu machenden Bemerkungen kann man sich durch einige einfache Versuche überzeugen. Läfst man vor der Glasbläserlampe die tönende Kugel allmälig sich zusammenziehen, so wird der Ton immer höher, und zwar beträgt die Erhöhung des Tones mehr als eine Octave. Hierbei ist zu bemerken, dafs der Ton augenblicklich aufhört, sobald die Kugel an einer Stelle weich wird, aber sogleich wieder anspricht, wenn man die Kugel einen Augenblick von der Flamme entfernt. Verkürzt man die Röhre durch Abschneiden eines Theils derselben, so wird der Ton höher; verlängert man die Röhre, indem man mit einem durchbohrten Pfropfen noch ein Stück ansetzt, oder indem man ein Blatt Papier fest um dieselbe rollt und überstehen läfst, so wird der Ton tiefer. Man kann, während der Apparat tönt, das Papierrohr auf- und abschieben, und dadurch den Ton abwechselnd höher und tiefer machen. Die durch die Veränderung der Röhrenlänge zu erlangende Veränderung des Tones beträgt ebenfalls mehr als eine Octave. Um den Einflufs der Weite der Röhre auf die Tonhöhe im Allgemeinen zu bestimmen, nimmt man am besten zwei gleich lange Röhren von verschiedener Weite und bläst an dieselben Kugeln von ungefähr gleichem Durchmesser, doch so, dafs die an die weitere Röhre geblasene Kugel eher etwas gröfser ist. Es giebt dann diese Kugel immer einen höhern Ton, und zwar ist die Verschiedenheit der Tonhöhe um so gröfser, je verschiedener die Weite der angewandten

Röhre ist. Ist die Röhre des Apparats 5 bis 6 Millimeter weit, so kann man in dieselbe auch ein dünnes Glasstäbchen stecken und dadurch den Ton tiefer machen. Zieht man, während die Kugel noch erhitzt wird, das Stäbchen rasch heraus, so geht der tiefere Ton sogleich in den höhern über. Es folgt hieraus auch, dafs die Röhre nicht kreisrund seyn mufs. Die Tonverschiedenheit, welche durch Anwendung von Röhren von verschiedenem Kaliber bei gleicher Gröfse der Kugel und gleicher Röhrenlänge erlangt wird, geht gleichfalls über eine Octave hinaus.

4. Die Gestalt der an die Röhre angeblasenen gewöhnlich kugelförmigen Erweiterung haben die frühern Beobachter nicht beachtet. Ich habe gefunden, dafs die Gestalt für die Entstehung des Tons gleichgültig ist, indem solche Erweiterungen von allen möglichen oft sehr unregelmäfsigen und kantigen Formen, wie sie beim raschen Zusammenschmelzen von dünn ausgeblasenen Kugeln entstehen, den Ton hören liefsen. Läfst man die Erweiterung aus zwei Kugeln bestehen, die durch ein nicht zu enges Röhrchen verbunden sind (Fig. 8, Taf. I.), so nimmt auch die Luft in der obern Kugel *a* an den Vibrationen Antheil und hat Einflufs auf die Tonhöhe, denn die Vergröfserung dieser Kugel hat immer eine Vertiefung des Tones zur Folge, und umgekehrt. Man kann die Kugeln auch in ein feines Röhrchen endigen lassen (Fig. 6, 7 u. 9, Taf. I.) und erhält dadurch, wenn man ein kleines Stück desselben abbricht, ein bequemes Mittel, die Kugeln mit Quecksilber zu füllen und zu messen. — Es wird in der Folge noch zu untersuchen seyn, ob die Gestalt der Erweiterung einen merklichen Einflufs auf die Höhe der Töne ausübe.

5. Die Gegenwart von Dämpfen in der Kugel ist auf das Ansprechen des Tones von grofsem Einflusse: Apparate von solchen Verhältnissen zwischen Kugel und Röhre, dafs sie auch bei sehr starker Hitze entweder gar nicht, oder nur schwer und schwach ansprachen, gaben, durch eine kleine Weingeistlampe erhitzt, den Ton leicht und kräftig an, wenn ich ein Paar Tropfen Aether, Weingeist

oder Wasser durch ein enges Röhrchen in die Kugel gebracht hatte. Auch einige Tröpfchen Quecksilber begünstigen die Erzeugung des Tons. Wenn man durch ein langes, bis in die Kugel, die man vorher schon stark erhitzt hat, reichendes Röhrchen einen Tropfen Wasser oder Weingeist einführt und das Röhrchen rasch herauszieht, so hört man oft den Ton augenblicklich und kann aufserdem das Leidenfrost'sche Phänomen beobachten. Da die Höhe des Tones durch die Anwendung von Dämpfen nicht geändert wird, so habe ich mich bei Behandlung von Apparaten mit einem 5 bis 6 Millim. weitem Rohre, deren Kugel, wenn sie allein durch Hitze ansprechen soll, sehr grofs seyn mufs, der Dämpfe als eines vorzüglichen Hülfmittels zur Erzeugung des Tones mit Vortheil bedient. Bei engeren 1 bis 2 Millim. weiten Röhren sind die Dämpfe in anderer Beziehung sogar hinderlich, indem sie sich in dem kälteren Rohre verdichten, zu Tröpfchen ansammeln und das Rohr verschliefsen. Ein die Röhre an irgend einer Stelle ausfüllender Tropfen hindert die Entstehung des Tones, ist aber insofern interessant, als man die Vibrationen der abgesperrten Luft an der raschen Erzitterung des Tropfens sehen kann: ein 2 bis 3 Millim. langer Tropfen erscheint dann als eine 5 bis 6 Millim. lange durchscheinende Masse. Bringt man plötzlich die Flamme unter den vibrirenden Tropfen, so zerspringt er und der Ton wird hörbar.

Ueber den Einflufs des Dampfes sind die beiden frühern Beobachter sehr verschiedener Ansicht. Während Pinaud die Gegenwart von Feuchtigkeit in der Kugel zur Erzeugung des Tons für unbedingt nothwendig hält und die Erklärung des Phänomen's in der an den kalten Wänden der Röhre erfolgenden Verdichtung des durch die Hitze aus der Kugel getriebenen Wasserdampfes und dem dadurch entstehenden Vacuum findet, hält Marx die Gegenwart von Dämpfen für unwesentlich, und in einer anhaltend und stark erhitzten Kugel unmöglich. Hier ist erstens zu bemerken, dafs es, nach Pinaud's und meinen Versuchen Thatsache ist, dafs die Dämpfe die Entstehung des To-

nes begünstigen; andererseits habe ich beobachtet, dafs Kugeln, welche nur durch Anwendung von Dämpfen den Ton hören liefsen, nicht mehr ansprachen, wenn sie einige Zeit getönt hatten, wenn also die Dämpfe allmälig durch die fortdauernde Erhitzung der Kugel sich an den Wänden der Röhre entweder vollständig oder gröfstentheils niedergeschlagen hatten; ich mufste wieder Flüssigkeit in die Kugel bringen, um den Ton zu erhalten. Ich bemerke hierbei, dafs, wenn der Apparat durch Erhitzung der Kugel nicht mehr tönt, man nur die feuchte Röhre über die Flamme zu halten braucht, um den Ton zu erhalten. Dieser Versuch gelingt am besten mit weiteren Röhren. Der dadurch entstehende Ton ist übrigens etwas höher. Wenn man durch Einführung von Flüssigkeiten solche Apparate nur verhältnifsmäfsig kurze Zeit tönen lassen kann, so geben Apparate von zweckmäfsigen Dimensionen den Ton durch blofse Erhitzung der Kugel sehr lange Zeit hindurch ungeändert an, wenn nur die Kugel nicht weich wird oder zusammenschmilzt.

Um noch auf mehr directe Weise zu entscheiden, ob die Gegenwart von Dämpfen für die Entstehung des Tones nothwendig sey, habe ich folgende Versuche angestellt. Ich verfertigte zwei Apparate von der in Fig. 7, Taf. I. abgebildeten Form, mit ziemlich weiten Röhrchen *ad* am Ende der Kugel, und gab denselben solche Dimensionen, dafs sie bei mäfsiger Hitze den Ton leicht und sicher angaben. Hierauf öffnete ich das Röhrchen *ad* durch Abbrechen der Spitze, setzte den Apparat mit einem Pfropfen auf das Rohr des Blasetisches und trieb längere Zeit einen Luftstrom hindurch. Nachdem ich auf diese Weise Rohr und Kugel des Apparates lufttrocken gemacht hatte, schmolz ich die Spitze des Röhrchens *ad* wieder zu, erhitzte die Kugel und erhielt wie früher den Ton. Bei dem zweiten Versuche wurde noch die Röhre und Kugel des Apparats einige Mal stark erhitzt und dann der Luftstrom durchgetrieben. Der Apparat tönte ebenfalls. Hierdurch dürfte aufser Zweifel gestellt seyn, dafs die Gegenwart von Dämpfen die Erzeu-

gung des Tones nicht bedingt, und dafs die von Pinaud gegebene Erklärung des Phänomens unrichtig ist.

Auch die von Marx gegebene Erklärung kann nicht als genügend betrachtet werden. Er sagt, über den Ursprung des Tönens könne kaum ein Zweifel obwalten, indem es von der aus der erhitzten Kugel hinausgetriebenen Luft herrühre, deren Stofs die kältere Luft, auf welche sie trifft, in Schwingungen versetze. Diese Erklärung ist wenigstens nicht deutlich. Die durch Erhitzung sich ausdehnende und deshalb aus der Kugel in die Röhre tretende Luft versetzt die in der Röhre befindliche gewifs nicht durch Stöfse in Bewegung, da ihre Erwärmung und Ausdehnung allmälig geschieht, so dafs die Luft in der Röhre mehr fortgedrängt als fortgestofsen wird. Nimmt man auch an, dafs die Luft in der Röhre beim Eintauchen der Kugel in eine starke Flamme plötzlich, wie durch eine Explosion, fortgestofsen werde, so würde dadurch nur ein einfacher Schall, nicht aber ein auf stehenden Schwingungen beruhender Ton erklärt seyn. Dieser Annahme widerspricht aufserdem noch, dafs der Ton auch bei den besten Apparaten nicht bei der ersten Wirkung der Flammen, sondern erst dann eintritt, wenn die Kugel bis zu einem gewissen Grade erhitzt ist.

Ich erkläre die Erscheinung auf folgende Weise: Durch die allmälige Erhitzung der Kugel wird die in derselben befindliche Luft ausgedehnt und tritt bei der Zunahme der Wärme fortwährend in die Röhre, bis endlich ihre Verdünnung einen solchen Grad erreicht hat, dafs ihr der Druck der äufsern Luft das Gleichgewicht hält. Es wird diefs offenbar dann eintreten, wenn die durch die Wirkung der Flamme herbeigeführte Wärmezunahme dem Wärmeverlust durch die Abkühlung im Ganzen gleich ist.

Da die Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, und wegen des kleinen Querschnitts der Röhre eine Circulation zwischen der warmen und kalten Luft in der Kugel und der Röhre nicht entsteht, so wird sich in der Röhre, in der Nähe der Stelle, wo sie in die Kugel mündet, eine Gränze

zwischen der warmen und kalten Luft vorfinden, welche aber in beständiger Bewegung auf- und abschwankt, weil das Gleichgewicht zwischen der heifsen Luft in der Kugel und der äufsern kalten durch die Abkühlung beständig gestört, durch die fortdauernde Wirkung der Flamme aber wieder hergestellt wird. Die bei dieser Bewegung aus der Kugel tretende heifse Luft kühlt sich in der kältern Röhre etwas ab und zieht sich deshalb wieder zusammen; die Luftsäule in der Röhre dringt in Folge des atmosphärischen Drucks nach, und es wird hierdurch die Luft in der Kugel mit dem erlangten dynamischen Momente sogar etwas comprimirt. Im nächsten Augenblick dehnt sich aber die Luft in der Kugel, sowohl in Folge dieser Compression als auch wegen der rasch erfolgenden Erhitzung und Expansion der eingedrungenen kältern Luft wieder aus, die Luftsäule in der Röhre wird mit der entsprechenden Geschwindigkeit nach aufsen bewegt, und setzt diese Bewegung auch noch einen Augenblick fort, wenn die Luft in der Kugel nicht mehr durch die Hitze ausgedehnt wird, wodurch in der Kugel einen Moment hindurch eine gröfsere Verdünnung entsteht, als der Temperatur der heifsen Luft entspricht. Hierauf erfolgt wieder die entgegengesetzte Bewegung. Ist die Gröfse und die Erhitzung der Kugel ausreichend, in dieser oscillirenden Bewegung, die den Dimensionen der ganzen eingeschlossenen Luftsäule entsprechende Geschwindigkeit zu geben, so entsteht der Ton. Wenn die Luftsäule einmal in Vibration versetzt ist, so kann die Hitze der Kugel auch etwas abnehmen, ohne dafs der Ton aufhört. Deshalb tönen die Apparate noch einige Zeit, nachdem man die Kugel von der Flamme entfernt hat.

Die Analogie der Schwingungen der Luft in diesen Apparaten mit den Schallschwingungen in gedeckten Pfeifen ist unverkennbar; nur ist die Art der Erregung derselben eine sehr verschiedene, indem in diesen die Luft von Aufsen durch einen Luftstrom comprimirt, in jenen im Innern durch Erwärmung verdünnt wird. Inwiefern Dämpfe, die in der Kugel enthalten sind, die Entstehung des Tones be-

günstigen, dürfte nach der obigen Erklärung sich von selbst verstehen; ich erinnere blofs an die rasche Zunahme der Elasticität der Dämpfe in hoher Temperatur und bemerke nur noch, dafs Schwefelätherdampf das Ansprechen des Tones weniger erleichtert, als der Dampf von Weingeist oder Wasser, wahrscheinlich, weil seine Elasticität durch die Aenderung der Temperatur nicht in demselben Grade verändert wird.

6. Bei der Länge und dem in der Regel kleinen Durchmesser der Röhre und der verhältnifsmäfsig bedeutenden Gröfse der Kugeln gelingt es schwer und selten, die in einem Apparate, der durch Erhitzung der Kugel tönt, enthaltene ganze Luftsäule durch Anblasen mit dem Munde zum Tönen zu bringen, sobald die Kugel kalt geworden ist. Man erhält dann gewöhnlich nur die Flageolettöne. Ist nämlich die Kugel heifs, so ist die Tendenz zur Vibration nach meiner oben gegebenen Erklärung schon vorhanden, wenn auch die Erhitzung noch nicht ausreicht, den Ton zu erzeugen; man braucht daher nur die Röhre leise anzublasen, um die in der Kugel enthaltene Luft mit schwingen zu lassen. So lange die Kugel hinreichend heifs ist, gelingt es sogar nicht leicht, durch kräftiges Anblasen die Flageolettöne zu erzeugen. Pinaud empfiehlt das Anblasen von schwer ansprechenden Apparaten, so lange die Kugel heifs ist, für die Untersuchung der Erscheinung, und bemerkt, dafs der Ton derselbe ist, wie wenn der Apparat blofs durch Erhitzung der Kugel tönt, und sagt hierauf in Beziehung auf das Anblasen kalter Apparate: „Nachdem die Kugel vollständig erkaltet ist, wird es unmöglich, der Röhre denselben Ton zu entlocken; wenn es dann überhaupt gelingt, einen reinen und gleichmäfsigen Ton zu erhalten, so ist derselbe weit höher.“ Das letzte gilt in der That von den meisten Apparaten, da man in der Regel nicht im Stande ist, durch leises Anblasen die Luft bis in die Kugel zu erschüttern, und durch kräftigere Stöfse die Flageolettöne erhält; doch sind diese immer dieselben und gleichmäfsig, sobald man nur die Röhre auf dieselbe Weise

und gleichmäfsig anbläst. Wie viel auf die Haltuug des Mundes beim Anblasen von Röhreu ankommt, ist bekannt. Es ist mir aber auch bei Apparaten von sehr verschiedenen Dimensionen, wenn nur die Röhre nicht zu lang und zu eng war, gelungen, nach der vollständigen Erkaltung der Kugel durch vorsichtiges Anblasen der Röhre den tiefsten Ton zu erzeugen, welcher der Vibration der ganzen Luftsäule ohne Schwingungsknoten entspricht. *Dieser Ton war immer einen halben oder ganzen Ton tiefer als derjenige, welcher durch Erhitzung der Kugel hörbar wurde.* Da die Ursache dieser Vertiefung des Tones offeubar in der geringeren Elasticität der in der Kugel euthaltenen nunmehr kalten Luft und aufserdem noch in der Verengung der Oeffnung der Röhre zu suchen ist, welche bei dem Ueberlegen der Oberlippe während des schwierigen Anblasens nicht vermieden werden kann, so folgt, dafs die Luft in den durch Erhitzung tönenden Apparaten nach denselben Gesetzen schwingt, wie in gedeckten Orgelpfeifen von ähnlicher Gestalt. Die nunmehr aufzusuchenden Schwingungsgesetze werden daher auch für solche Orgelpfeifen gelten.

7. Um die Abhängigkeit der Schwingungszahl des beobachteten Tones von den verschiedenen Dimensioneu des Apparats zu finden, war es nothwendig, das Volumen der Kugel und die Weite und Länge der Röhre genau zu bestimmen. Ich habe daher sämmtliche Apparate mit Quecksilber gefüllt und aus dem Gewichte desselben das Volumen der Kugel und den Querschnitt der Röhre gefunden. Die Länge der Röhren wurde durch Auflegen derselben auf einen in Millimeter getheilten Maafstab gemessen. Die Kugel der Apparate habe ich nicht wie Thermometerkugeln durch Anwendung von Wärme gefüllt, sondern das Quecksilber durch lange enge Trichter eingegossen, welche ich mir durch Ausziehen weiter Glasröhren in lauge Fäden anfertigte. Zu einigen Versuchen habe ich auch Apparate angewendet, deren Kugeln mit engen Röhrchen versehen waren (Fig. 6. und 7. Taf. I.). Diese wurden durch das

geöffnete Röhrchen gefüllt. Zum Abwägen des Quecksilbers habe ich mich, da die Anwendung einer feinern Waage zu viel Zeit gekostet hätte, nur einer Waage bedient, mit welcher ich das Gewicht der zu wiegenden Massen bis auf ein Decigramm genau bestimmen konnte.

Es stellte sich schon nach einigen Versuchsreihen heraus, dafs Apparate, deren Röhren unterhalb der Kugel eine halsähnliche Verengung haben (Fig. 2. Taf. I.), zur Untersuchung der Schwingungsgesetze sehr wenig geeignet sind; denn abgesehen davon, dafs zwei Elemente mehr in die Untersuchung eintreten, gerathen die Verengungen der Röhren beim Ausziehen selten cylindrisch, weshalb ihre Weite sich nicht genau bestimmen läfst. Ebenso läfst sich bei der allmäligen Erweiterung des Halses nach der Kugel und der Röhre hin seine Länge nicht genau angeben. Die Weite und Länge des Halses hat aber auf die Höhe des Tones einen viel gröfseren Einflufs als der übrige Theil der Röhre. Ist z. B. der Hals ziemlich lang, so kann man die Röhre am Ende desselben abbrechen und es spricht die erhitzte Kugel dennoch an, so dafs die weitere Röhre hier mehr als ein Schallrohr zu betrachten ist, welches natürlich den Ton tiefer macht. Ich habe daher zu der eigentlichen Untersuchung ausschliefslich cylindrische Röhren angewendet, will aber doch einige der ersten Versuche in einer Tabelle zusammenstellen, um die Dimensionen solcher Apparate anzugeben. In der ersten Columne ist die Nummer des Apparats oder des Versuches angegeben und es sind durch die beigesetzten Buchstaben *a* und *b* Versuche unterschieden, welche mit derselben Röhre angestellt wurden, nachdem das Volumen der Kugel durch Zusammenschmelzung verändert worden war. Das Volumen der Kugel ist in Cubikcentimetern, die übrigen Dimensionen sind in Millimetern angegeben. Ich bemerke noch ausdrücklich, dafs die Angabe über Weite und Länge des Halses nicht genau, und daher mehr als Schätzung zu betrachten ist. In der achten Columne habe ich die Schwingungszahl des beobachteten Tones nach der gleichschwebenden Temperatur beigefügt.

Tabelle I.

No.	Volumen der Kugel Cub.-Ctm.	Länge des Halses. mm	Weite des Halses. mm	Länge der Röhre. mm	Weite der Röhre. mm	Der beobachtete Ton.	Schwingungszahl des Tons.
1 *a.*	2,937	50	2,5	291	6	h	456,1
1 *b.*	2,258	50	2,5	291	6	$\overline{c}$	512,0
2 *a.*	1,837	51	2,0	234	6	h	483,3
2 *b.*	0,937	51	2,0	234	6	$\overline{e}$	645,1
3 *a.*	1,727	21	1,2	222	8	$\overline{f}$	683,4
3 *b.*	0,937	21	1,2	222	8	$\overline{g}$	767,1
4 *a.*	0,886	50	1,6	212	6	$\overline{e}$	645,1
4 *b.*	0,583	50	1,6	212	6	$\overline{g}$	767,1
5 *a.*	2,325	38	2,0	170	5,5	$\overline{cis}$	542,3
5 *b.*	0,848	38	2,0	170	5,5	$\overline{gis}$	812,7
6 *a.*	0,922	27	1,5	135	6	$\overline{\overline{c}}$	1024,0
6 *b.*	0,324	27	1,5	135	6	$\overline{\overline{e}}$	1290,2
7 *a.*	0,708	40	1,5	225	6	$\overline{fis}$	724,1
-	0,708	40	1,5	147	6	$\overline{gis}$	812,7
-	0,708	40	1,5	72	6	$\overline{h}$	966,5
7 *b.*	0,391	40	1,5	225	6	$\overline{gis}$	812,7
-	0,391	40	1,5	147	6	$\overline{\overline{cis}}$	1084,7
-	0,391	40	1,5	72	6	$\overline{\overline{es}}$	1217,8

8. Die mit Apparaten, deren Röhre cylindrisch war, angestellten Versuche zerfallen in vier Abtheilungen, indem sie nämlich erstens: die Untersuchung von dem Einflusse der Röhrenlänge, zweitens: der Gröfse der Kugel, drittens: der Weite der Röhre bezweckten und viertens: noch zu untersuchen war, ob eine Abweichung der Erweiterung von der Kugelgestalt Einflufs auf die Höhe des Tons ausübe.

Die zur Untersuchung der Abhängigkeit des Tons von der Röhrenlänge bestimmten Röhren wurden schon vor den Versuchen in bestimmter Länge zerschnitten und mit Hülfe von gut schliefsenden Pfropfen wieder zusammengesetzt. Ich konnte daher nach Beendigung einer Versuchsreihe die erste Länge der Röhre wieder herstellen und mich durch das Ansprechen des schon beobachteten Tons überzeugen, dafs die Kugel sich durch die Erhitzung während der Ver-

suche nicht zusammengezogen hatte. Aufserdem entsteht durch diese Einrichtung der Vortheil, dafs man nach dem Zusammenschmelzen der Kugel mit denselben Röhrenlängen eine zweite Versuchsreihe anstellen kann. Dagegen können auch leicht Fehler entstehen, wenn die Röhrenstücke nicht ganz genau auf einander passen, indem durch die hierdurch an einer oder gar an zwei Stellen veranlafste Verengung der Röhre der Ton tiefer wird. Es entsteht dann immer ein gröfseres Intervall durch die Verkürzung der Röhre, als dem Längenverhältnisse entspricht. Solche Fehler sind bei der Beobachtung, trotz der gröfsten Vorsicht, doch wohl nicht ganz vermieden worden und dürften die bedeutenderen Abweichungen erklären.

Ich stelle zunächst sämmtliche Versuche in einer Haupttabelle zusammen und werde daraus die Resultate ableiten. In der ersten Columne sind durch die angehängten Buchstaben *a*, *b*, *c* wieder Versuche bezeichnet, welche mit denselben Apparaten nach dem Zusammenschmelzen der Kugel angestellt sind. Das Volumen der Kugel ist in Cubikcentimetern, die Weite oder der Durchmesser der ziemlich kreisförmigen Röhren ist, so wie deren Länge, in Millimetern angegeben. Die sechste Columne enthält die Schwingungszahl des beobachteten Tones:

Tabelle II.

No.	Volumen der Kugel.	Weite der Röhre.	Länge der Röhre.	Der beobachtete Ton.	Schwingungszahl des Tons.
I a.	2,878	2,1	200	c	256,0
-	-	-	150	es	404,4
-	-	-	120	f	341,7
-	-	-	100	g	383,6
I b.	1,513	-	200	f	341,7
-	-	-	150	as	406,4
-	-	-	120	b	456,1
-	-	-	100	$\overline{c}$	512,0
I c.	1,015	-	200	a	430,5
-	-	-	100	$\overline{e}$	645,1
-	-	-	60	$\overline{a}$	861,1
II a.	3,055	2,1	200	c	256,0
-	-	-	150	es	304,4

No.	Volumen der Kugel.	Weite der Röhre.	Länge der Röhre.	Der beobachtete Ton.	Schwingungszahl des Tons.
II *b*.	1,911	2,1	200	f	341,7
-	-	-	150	g	383,6
II *c*.	1,063	-	200	a	430,5
-	-	-	150	h	483,3
III *a*.	1,136	2,09	200	fis	362,0
-	-	-	180	g	383,6
-	-	-	150	a	430,5
-	-	-	120	$\bar{c}$	512,0
-	-	-	100	$\bar{d}$	574,7
III *a*.	1,136	-	80	$\bar{e}$	645,1
III *b*.	0,812	-	100	$\bar{f}$	683,4
-	-	-	80	$\bar{g}$	767,1
III *c*.	0,391	-	160	$\bar{e}$	645,1
-	-	-	120	$\bar{g}$	767,1
-	-	-	100	$\bar{b}$	912,3
-	-	-	80	$\bar{\bar{c}}$	1024,0
IV *a*.	1,461	2,1	200	f	341,7
-	-	-	100	$\bar{c}$	512,0
-	-	-	60	$\bar{f}$	683,4
-	-	-	50	$\bar{g}$	767,1
IV *b*.	1,026	-	200	g	383,6
-	-	-	150	b	456,1
-	-	-	120	$\overline{\text{des}}$	542,3
-	-	-	100	$\overline{\text{es}}$	608,9
V *a*.	3,221	2,9	240	es	304,4
-	-	-	200	e	322,5
V *b*.	2,310	-	200	g	383,6
V *c*.	1,912	-	200	a	430,5
VI *a*.	1,358	2,0	240	es	304,4
-	-	-	200	e	322,5
VI *b*.	0,907	-	200	g	383,6
VI *c*.	0,657	-	200	a	430,5
VII *a*.	3,911	2,1	280	G	191,8
-	-	-	200	B	228,1
VII *b*.	2,376	-	280	H	241,6
-	-	-	200	d	287,3
VII *c*.	0,767	-	200	b	456,1
VIII *a*.	3,469	2,2	280	As	203,4
VIII *b*.	2,649	-	280	B	228,1

No.	Volumen der Kugel.	Weite der Röhre.	Länge der Röhre.	Der beobachtete Ton.	Schwingungszahl des Tons.
IX *a*.	2,863	2,1	260	B	228,1
IX *b*.	1,720	-	260	cis	271,2
X	9,373	2,948	255	G	191,8
XI	2,332	2,020	200	c	256,0
XII	5,520	2,948	200	c	256,0
XIII	17,120	5,470	200	c	256,0
XIV	7,033	4,202	108	h	483,3
XV	2,000	2,246	108	h	483,3
XVI	1,668	1,865	54	$\bar{d}$	574,7
XVII	27,950	5,816	172	H	241,6
XVIII	1,092	2,006	21	$\bar{\bar{e}}$	1290,2
XIX	35,910	6,502	404	E	161,3
XX	0,885	2,060	104	$\overline{es}$	608,9
XXI	1,055	2,386	99	$\bar{e}$	645,1
XXII	0,915	2,264	99	$\bar{e}$	645,1
XXIII	0,989	2,306	99	$\bar{e}$	645,1

9. Zur Untersuchung des Einflusses, welchen die Länge der Röhre auf die Höhe des Tones ausübt, sind die Versuche I bis VII bestimmt. Ich stelle, um die Vergleichung des Längenverhältnisses der Röhren mit dem Intervalle der beobachteten Töne zu erleichtern, die Versuche nach Intervallen geordnet in einer Tabelle zusammen. In der ersten Columne sind die Versuche wie früher bezeichnet, in der zweiten ist das Volumen der Kugel, in der dritten die dem tiefern Tone des Intervalls entsprechende Röhrenlänge und in der vierten das Verhältnifs der Röhren-Länge angegeben; die fünfte enthält die Töne des Intervalls, welches in der sechsten angegeben ist.

Ta-

Tabelle III.

No.	Volumen der Kugel.	Länge der Röhre.	Verhältnifs der Länge der Röhre.	Beobachtete Töne.	Intervall derselben.
V *a*.	3,321	240	6 : 5	es : e	kleine Sekunde
VI *a*.	1,358	240	6 : 5	es : e	-
I *a*.	2,878	150	5 : 4	es : f	grofse Sekunde
I *a*.	-	120	6 : 5	f : g	-
I *b*.	1,513	150	5 : 4	as : b	-
I *b*.	-	120	6 : 5	b : c	-
II *b*.	1,911	200	4 : 3	f : g	-
II *c*.	1,063	200	4 : 3	a : h	-
III *a*.	1,136	180	6 : 5	g : a	-
III *a*.	-	120	6 : 5	c : d	-
III *a*.	-	100	5 : 4	d : e	-
III *b*.	0,812	100	5 : 4	f : g	-
III *c*.	0,391	100	5 : 4	b : c	-
IV *a*.	1,461	60	6 : 5	f : g	-
IV *b*.	1,026	120	6 : 5	des : es	-
I *a*.	2,878	200	4 : 3	e : es	kleine Terz.
I *b*.	1,513	200	4 : 3	f : as	-
II *a*.	3,055	200	4 : 3	c : es	-
III *a*.	1,136	200	4 : 3	fis : a	-
III *a*.	-	150	5 : 4	a : c	-
III *c*.	0,391	160	4 : 3	e : g	-
III *c*.	-	120	6 : 5	g : b	-
IV b.	1,026	200	4 : 3	g : b	-
IV *b*.	-	150	5 : 4	b : des	-
VII *a*.	3,911	280	7 : 5	G : B	-
VII *b*.	2,376	280	7 : 5	H : d	-
I *a*.	2,878	150	3 : 2	es : g	grofse Terz.
I *b*.	1,513	150	3 : 2	as : c	-
III *a*.	1,136	120	3 : 2	c : e	-
I *a*.	2,878	200	5 : 3	c : f	reine Quart.
I *b*.	1,513	200	5 : 3	f : b	-
I *c*.	1,015	100	5 : 3	e : a	-
III *a*.	1,136	180	3 : 2	g : c	-
III *a*.	-	150	3 : 2	a : d	-
III *c*.	0,391	120	3 : 2	g : c	-
IV *a*.	1,461	100	5 : 3	c : f	-
IV *b*.	1,026	150	3 : 2	b : es	-

No.	Volumen der Kugel.	Länge der Röhre.	Verhältnifs der Länge der Röhre.	Beobachtete Töne.	Intervall derselben.
I *a*.	2,878	200	2 : 1	e : g	reine Quinte
I *b*.	1,513	200	2 : 1	f : $\overline{c}$	-
I *c*.	1,015	200	2 : 1	a : $\overline{e}$	-
III *a*.	1,136	150	15 : 8	a : $\overline{c}$	-
IV *a*.	1,461	200	2 : 1	f : $\overline{e}$	-
IV *a*.	-	100	2 : 1	$\overline{e}$: $\overline{g}$	-
III *a*.	1,136	200	2 : 1	fis : $\overline{d}$	kleine Sext.
III *c*.	0,391	160	2 : 1	$\overline{e}$: $\overline{\overline{c}}$	-
IV *b*.	1,026	200	2 : 1	g : $\overline{es}$	-
III *a*.	1,136	180	9 : 4	g : $\overline{e}$	grofse Sext.
III *a*.	-	200	5 : 2	fis : $\overline{e}$	kleine Septime
I *c*.	1,015	200	10 : 3	a : $\overline{a}$	Octave
IV *a*.	1,461	200	10 : 3	f : $\overline{f}$	-
IV *a*.	-	200	4 : 1	f : g	None.

Die Vergleichung der mit *a*, *b*, *c* bezeichneten Versuche zeigt zunächst, dafs, bei verschiedenem Volumen der Kugel, demselben Verhältnisse der Röhrenlänge meistens, aber nicht durchgängig dieselben Intervalle entsprechen. Die Verhältnisse, nach welchen die Röhre verkürzt werden mufs, um die einzelnen Intervalle zu erhalten, sind sehr verschieden von den bekannten Längenverhältnissen, welche die Höhe des Tones einer Saite oder einer prismatischen Orgelpfeife bedingen. Das Längenverhältnifs der Röhren, welches dasselbe Intervall angegeben, ist nicht immer dasselbe, doch gehen die Abweichungen, die kleine Terz $\overline{g} : \overline{b}$ im Versuche III*c* ausgenommen, nicht über einen halben Ton hinaus, und es müssen daher, wenn man die Beobachtungsfehler berücksichtigt, die Versuche als hinreichend übereinstimmend betrachtet werden. Ich erinnere nur an das oben §. 8 über die Zusammensetzung der einzelnen Röhrentheile durch Pfropfen Gesagte, wodurch der tiefere Ton leicht noch etwas tiefer werden konnte, und bemerke noch, dafs jeder Ton, den ein Apparat mit einer bestimmten Röhrenlänge angab, für sich allein bestimmt wurde, ohne auf das Intervall zu achten, welches derselbe mit dem Tone bil-

dete, welcher bei einer andern Länge der Röhre beobachtet wurde. Es geschah diefs theils absichtlich, um ein von jeder vorgefafsten theoretischen Ansicht unabhängiges Resultat zu erhalten, theils unwillkürlich, weil während der Verlängerung oder Verkürzung der Röhre die Kugel sich in der Regel soweit abkühlte, dafs der folgende Ton erst einige Zeit darauf ansprach, die beobachteten Töne sind aufserdem sehr oft nicht ganz rein, so dafs ich mich begnügen mufste, den am nächsten kommenden Ton zu notiren, und sie ändern sich in Folge der Wärme-Zu- oder Abnahme nicht selten während der Beobachtung fast um einen halben Ton. Ich habe in diesem Falle immer die Tonhöhe aufgezeichnet, welche der geringsten Hitze entsprach, bei welcher der Ton noch hörbar wurde. Es dürfte aus dem Vorangeschickten hervorgehen, dafs Abweichungen in den Intervallen um einen halben Ton innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen. Die Ursache der Verschiedenheit der denselben Intervallen entsprechenden Verhältnisse der Röhrenlänge scheint aber noch in etwas Anderem zu liegen, nämlich in der Verschiedenheit der absoluten Röhrenlängen. Die Tabelle zeigt nämlich, dafs in den meisten Fällen eine längere Röhre in einem gröfseren Verhältnisse verkürzt werden mufste, als eine kürzere, um dasselbe Intervall zu erhalten. Bei einer Röhrenlänge von 240^{mm} in den Versuchen V*a* und VI*a* entspricht dem Verhältnisse 6 : 5 nur eine kleine Sekunde, während in den übrigen Versuchen I, II, III, IV, bei kürzeren Röhren von 60 bis 180^{mm}, demselben Verhältnisse die grofse Sekunde entspricht. Es findet sich jedoch eine nicht unbedeutende Anzahl von Ausnahmen von dieser Regel in der Tabelle, die vielleicht die Folge von kleinen Beobachtungsfehlern sind.

Vergleicht man die Längenverhältnisse der Röhren mit den Schwingungsverhältnissen der dazu gehörigen Intervalle, so ergiebt sich, dafs die Quadratwurzeln aus den Längenverhältnissen den Schwingungsverhältnissen der Intervalle sehr nahe kommen. Die kleine Sekunde in den Versu-

chen V *a* und VI *a* hat das Längenverhältnifs 6 : 5, dessen Quadratwurzel 1,095 zwischen dem Schwingungsverhältnifs der kleinen Sekunde 1,059 und dem der grofsen Sekunde 1,122 ziemlich in der Mitte liegt.

Die grofse Sekunde ist beobachtet worden bei den Längenverhältnissen 6 : 5, 5 : 4 und 4 : 3, deren Quadratwurzeln nämlich 1,095, 1,118 und 1,155 von dem Schwingungsverhältnisse dieses Intervalls, nämlich 1,122 nicht sehr abweichen. Das Verhältnifs 4 : 3 kommt übrigens nur zweimal vor in den Versuchen II *b* und II *c*, während in II *a* denselben Verhältnissen die kleine Terz entspricht. Es mufs daher hier entweder ein Beobachtungsfehler stattgefunden, oder die Verkleinerung des Volumens der Kugel in II *b* und II *c* diese Abweichung herbeigeführt haben.

Die Längenverhältnisse der Röhre, welche die kleine Terz gegeben haben, sind: 7 : 5, 4 : 3, 5 : 4 und 6 : 5. Das letzte kommt nur einmal (in III *c*) vor und weicht so bedeutend ab, dafs ich hier einen Beobachtungsfehler vermuthe. Auch das Verhältnifs 5 : 4, welches nur zweimal (in III *a* und IV *b*) vorkommt, halte ich für nicht ganz zuverlässig, obwohl die geringere Länge der Röhre bei diesen Versuchen einigen Einflufs auf die Vergröfserung des Intervalls ausgeübt haben mag. Die Quadratwurzeln aus den beiden andern Verhältnissen 7 : 5 und 4 : 3, nämlich 1,183 und 1,155, stimmen, mit den Schwingungsverhältnissen der kleinen Terz 1,189 die erste sehr gut, die andere noch hinreichend überein. Denn der Quotient 1,189 : 1,155 gleich 1,030 zeigt, dafs die Abweichung noch lange keinen halben Ton beträgt.

Die grofse Terz entspricht dem Längenverhältnisse 3 : 2, dessen Quadratwurzel 1,225, obwohl kleiner als das Schwingungsverhältnifs des Intervalls 1,260, dennoch mit demselben noch gut übereinstimmt, wie der Quotient der zu vergleichenden Werthe, nämlich 1,029 anzeigt.

Der reinen Quart entsprechen die Längenverhältnisse der Röhre 5 : 3 und 3 : 2; das Verhältnifs 3 : 2 kommt in den Versuchen III *a*, III *c* und IV *b* vor, bei welchen sich

oben schon die bedeutenderen Abweichungen vorfanden. Ich halte daher das Verhältnifs 5 : 3 für das richtigere, dessen Quadratwurzel 1,294 mit dem Schwingungsverhältnisse der reinen Quart 1,335 noch hinreichend übereinstimmt, da ihr Quotient 1,034 ist.

Die Quadratwurzel aus dem der reinen Quinte entsprechenden Verhältnisse 2 : 1 ist 1,414 und stimmt mit 1,498, dem Schwingungsverhältnisse der reinen Quinte, noch so weit überein, dafs die Abweichung nur einem halben Ton entspricht, wie der Quotient 1,498 : 1,414 = 1,059 angiebt.

Die kleine Sext in den Versuchen III*a*, III*c* und IV*b*, welche demselben Längenverhältnisse der Röhre entspricht, würde demnach eine Abweichung von einem ganzen Ton geben. Ebenso giebt die Quadratwurzel aus dem der grofsen Sext angehörenden Röhrenverhältnifs 9 : 4, nämlich 1,500 das Schwingungsverhältnifs eines um einen ganzen Ton kleineren Intervalles an. Auch bei der kleinen Septime, der Octave und der None sind die Quadratwurzeln dem Längenverhältnisse der Röhre kleiner, als das Schwingungsverhältnifs der beobachteten Intervalle und zwar beträgt die Abweichung ebenfalls einen ganzen Ton.

Es ergiebt sich im Ganzen, dafs die Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der Röhren fast durchgängig etwas kleiner ist, als das dem Intervalle angehörende Schwingungsverhältnifs, und dafs die Abweichung bei gröfseren Intervallen gröfser ist. Der Grund hiervon liegt wohl nicht in bei den gröfseren Intervallen etwa vorgekommenen bedeutenderen Beobachtungsfehlern, sondern in der hier nothwendigen, bedeutenden Verkürzung der Röhre, während die übrigen Dimensionen des Apparats dieselben bleiben. Je mehr die Röhre und mit derselben die in ihr enthaltene kältere Luftsäule verkürzt wird, desto mehr überwiegt die gröfsere Elasticität der in der Kugel enthaltenen heifsen Luft, wodurch eine über das Längenverhältnifs der Röhre hinausgehende Erhöhung des Tons herbeigeführt wird. Hierin ist auch offenbar die Erklärung für die oben gemachte Bemerkung zu suchen, dafs bei gröfserer Länge der Röhre

dieselbe in stärkerem Verhältnisse verkürzt werden mufs, um dasselbe Intervall zu erhalten, als wenn die Röhre sehr kurz ist.

Das Gesetz über die Abhängigkeit der Schwingungszahl von der Länge der Röhre ist demnach: *Die Schwingungszahl steht in umgekehrtem Verhältnisse zur Quadratwurzel der Röhrenlänge.* Die von Pinaud über die Abhängigkeit der Tonhöhe von der Röhrenlänge angestellten Versuche stimmen mit den meinigen meistens überein; das eben ausgesprochene Gesetz hat er aber nicht aufgefunden.

10. Um zu finden, welchen Einflufs die Gröfse der Kugel auf die Höhe des Tons ausübt, habe ich die mit *a, b, c* bezeichneten Versuche von I bis IX angestellt. Es wurden die Kugeln durch Zusammenschmelzung verkleinert und jedesmal ihr Volumen und die Höhe des Tons bei gleicher Röhrenlänge genau bestimmt. Durch Vergleichung der Volumenverhältnisse mit den Schwingungsverhältnissen der durch die Volumensveränderung herbeigeführten Intervalle habe ich gefunden: *dafs die Schwingungszahl des Tons ebenfalls der Quadratwurzel aus dem Volumen der Kugel umgekehrt proportionirt ist.* Die Richtigkeit dieses Gesetzes wird sich am besten aus einer nach Intervallen geordneten Zusammenstellung der Versuche ergeben. In der ersten Columne der folgenden Tabelle sind die Versuche mit derselben Bezeichnung wie in der Haupttabelle angegeben, die zweite enthält die beobachteten Töne, die dritte das Intervall derselben, die vierte die Quadratwurzel aus dem Volumenverhältnisse der Kugeln, die fünfte das Schwingungsverhältnifs des beobachteten Intervalls nach der gleichschwebenden Temperatur. Um die Vergleichung des berechneten Intervalls mit dem beobachteten zu erleichtern, habe ich die in der vierten und fünften Columne enthaltenen Werthe durch einander dividirt und die Quotienten in der sechsten Spalte beigesetzt, welche unmittelbar angeben, um welches Intervall die Quadratwurzel des Volumenverhältnisses von dem Schwingungsverhältnisse des beobachteten Intervalls abweicht. Wenn das berechnete

Intervall gröfser war, habe ich dem Quotienten das positive Vorzeichen beigesetzt, im entgegengesetzten Falle das negative.

Tabelle IV.

No.	Beobachtete Töne.	Intervalle derselben.	$\sqrt{V_1 : V_2}$	Schwingungsverhältnifs.	Abweichung Q.
IV *a* : IV *b*.	f : g	grofse Sekunde	1,194	1,122	+ 1,063
V *b* : V *c*.	g : a	-	1,102	-	— 1,018
VI *b* : VI *c*.	g : a	-	1,175	-	+ 1,047
VIII *a* : VIII *b*.	As : B	-	1,144	-	+ 1,019
III *a* : III *b*.	$\overline{d}$: $\overline{f}$	kleine Terz	1,183	1,189	— 1,005
V *a* : V *b*.	e : g	-	1,199	-	+ 1,008
VI *a* : VI *b*.	e : g	-	1,223	-	+ 1,028
IX *a* : IX *b*.	B : cis	-	1,290	-	+ 1,085
I *b* : I *c*.	f : a	grofse Terz	1,220	1,260	— 1,032
II *a* : II *b*.	es : g	-	1,264	-	+ 1,003
II *b* : II *c*.	f : a	-	1,341	-	+ 1,064
VII *a* : VII *b*.	B : d	-	1,283	-	+ 1,006
I *a* : I *b*.	e : f	reine Quart	1,380	1,335	+ 1,033
II *a* : II *b*.	e : f	-	1,264	-	— 1,056
III *b* : III *c*.	$\overline{f}$: $\overline{b}$	-	1,441	-	+ 1,079
V *a* : V *c*.	e : a	-	1,318	-	— 1,010
VI *a* : VI *c*.	e : a	-	1,438	-	+ 1,077
III *a* : III *c*.	$\overline{d}$: $\overline{b}$	kleine Sext	1,704	1,587	+ 1,073
VII *b* : VII *c*.	d : b	-	1,760	-	+ 1,108
I *a* : I *c*.	c : a	grofse Sext	1,684	1,682	+ 1,001
II *a* : II *c*.	c : a	-	1,695	-	+ 1,008
VII *a* : VII *b*.	B : b	Octave	2,257	2,000	+ 1,128

Die Quadratwurzel aus dem Volumenverhältnifs der Kugeln stimmt im Allgemeinen mit dem Schwingungsverhältnisse der entsprechenden Intervalle gut überein, da die Abweichung in der gröfsern Hälfte der Versuche noch keinen halben Ton beträgt, in den übrigen meistens auch nicht viel darüber hinausgeht. Die gröfste Abweichung findet sich bei der kleinen Sext und der Octave und beträgt bei jener beinahe einen ganzen Ton, in dieser sogar etwas mehr als einen ganzen Ton. Der Grund hiervon liegt vielleicht zum Theil in einem bei dem Versuche VII *c* gemachten Beobachtungsfehler, indem der wegen der Kleinheit der Kugel schwer ansprechende Ton nicht leicht zu

bestimmen war; gewifs ist aber auch die sehr bedeutende Volumensveränderung der Kugel hierbei von Einflufs gewesen.

Pinaud hat über den Einflufs des Volumens der Kugel nur einen Versuch gemacht, welchen er selbst als nicht sorgfältig genug angestellt bezeichnet, und dessen Resultat mit dem meinigen nicht übereinstimmt.

11. Es bleibt noch die Abhängigkeit der Schwingungszahl des Tones von der Weite der Röhre, zu bestimmen übrig. Zu diesem Zwecke habe ich die Versuche V und VI; XI, XII und XIII, und XIV, XV angestellt, in welche ich an Röhren von gleicher Länge, aber verschiedener Weite, Kugeln bliefs und dieselbeu durch Veränderung ihres Volumens möglichst auf denselben Ton stimmte. Es ergab sich, dafs für jeden bestimmten Ton das Verhältnifs des Volumens der Kugel zum Querschnitt der Röhre, bei gleicher Länge derselben, ein constantes ist. Da nach dem Vorangegangenen die Schwingungszahl im umgekehrten Verhältnisse zu der Quadratwurzel des Volumens steht, so folgt: *dafs sie der Quadratwurzel aus dem Querschnitt der Röhre direct proportional ist.* Ich stelle angegebene Versuchsreihen in einer Tabelle zusammen. Die erste Columne enthält die Bezeichnung des Apparats, die zweite das Volumen der Kugel in Cubikcentimetern, die dritte den Querschnitt der Röhre in Quadratmillimetern, die vierte die beobachteten Töne, die fünfte das Verhältnifs der Kugel zum Querschnitt der Röhre. Die letzte Columne dient zur Beurtheilung der in den zu vergleichenden Werthen von $V:S$ vorkommenden Abweichungen; sie enthält nämlich die Quadratwurzel aus dem Qnotienten der zu vergleichenden Werthe $\sqrt{\frac{V_1}{S_1} : \frac{V_2}{S_2}} = Q$.

Tabelle V.

No.	Volumen der Kugel.	Querschnitt der Röhre.	Der beobachtete Ton.	$V:S$.	Q.
V *a*.	3,321	6,857	c	484,4	1,069
VI *a*.	1,358	3,204	c	423,9	
V *b*.	2,310	6,857	g	336,9	1,090
VI *b*.	0,907	3,204	g	283,4	
V *c*.	1,912	6,857	a	278,8	1,166
VI *c*.	0,657	3,204	a	205,5	
XI	2,332	3,204	c	727,9	
XII	5,520	6,857	c	805,1	1,052
XIII	17,120	23,510	c	728,4	1,051
XIV	7,033	13,870	h	507,0	1,002
XV	2,000	3,963	h	504,6	

Die gröfste Abweichung findet sich bei den Versuchen V *c* und VI *c* und entspricht einer Tonverschiedenheit von etwas mehr als einem ganzen Ton; in den Versuchen XI und XIII, XIV und XV stimmen die Werthe von $V:S$ sehr gut überein, in den übrigen Versuchen beträgt die Abweichung ungefähr einen halben Ton. Berücksichtigt man, wie schwer es ist, zwei Apparate durch Veränderung des Volumens der Kugel genau auf denselben Ton zu stimmen, so werden die Versuche noch als gut übereinstimmend und die Richtigkeit des oben ausgesprochenen Gesetzes beweisend erscheinen müssen. Man bemerkt aufserdem, dafs der Werth $V:S$ in den Apparaten mit gröfserer Kugel und weiterer Röhre fast durchweg der gröfsere ist, indem der Apparat XII, dessen Ton übrigens etwas tiefer als *c* war, in Beziehung auf XIII die einzige Ausnahme macht.

12. *Die Schwingungszahl des durch Erhitzung der Kugel ansprechenden Tones steht demnach in geradem Verhältnifs zu der Quadratwurzel aus dem Querschnitt der Röhre, und in umgekehrtem Verhältnisse zu den Quadratwurzeln aus dem Volumen der Kugel und der Länge der Röhre.* Diefs Gesetz wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$n = C\sqrt{\frac{S}{VL}}$$

in welcher n die Schwingungszahl, C eine Constante, V das Volumen der Kugel, S den Querschnitt und L die Länge der Röhre bedeutet. Denkt man sich die Kugel in eine Röhre verwandelt, welche eben so weit ist, als die Röhre des Apparats und bezeichnet deshalb $V:S$ mit L', so wird die Formel:

$$n = \frac{C}{\sqrt{L \,.\, L'}}$$

wonach die Schwingungszahl im umgekehrten Verhältnisse steht zur geometrischen Mitte aus der Länge der Röhre des Apparats und der Länge einer ebenso weiten Röhre, welche mit der Kugel gleichen Inhalt hat. Sind die Apparate, für welche man die Schwingungszahl des Tones berechnen will, sämmtlich einander ähnlich, so wird die Formel noch viel einfacher, da das Volumen der Kugel zu dem der Röhre in diesem Falle ein bestimmtes Verhältnifs hat. Ist z. B. $V:S$ oder $L' = \alpha^2 L$, so ist:

$$n = \frac{C}{\alpha L.}$$

Die Schwingungszahl des Tones steht also bei einander ähnlichen Apparaten in umgekehrtem Verhältnisse zur Länge der Röhre.

Ich habe den Werth der Constanten C aus den Dimensionen mehrer durch Erwärmung der Kugel ansprechender Apparate und der Schwingungszahl der beobachteten Töne bestimmt und denselben im Mittel gefunden: $C = 104400$.

Mit Hülfe dieser Constanten kann man nach der ersten Formel aus den Dimensionen der Apparate die Schwingungszahl des durch Erhitzung der Kugel ansprechenden Tones berechnen. Ich war überrascht durch die auch bei den verschiedensten Dimensionen der Apparate noch stattfindende Uebereinstimmung der durch Rechnung für n gefundenen Werthe mit den Schwingungszahlen der beobachteten Töne. In der folgenden Tabelle sind einige Versuche in dieser Beziehung zusammengestellt. In der ersten Columne sind wieder die Versuche bezeichnet, in der zweiten, dritten und vierten sind Volumen der Kugel, Quer-

schnitt und Länge der Röhre angegeben, die fünfte enthält die Angabe der beobachteten Töne, die sechste die nach der obigen Formel berechneten Werthe der Schwingungszahl, die siebente die den beobachteten Tönen entsprechenden Schwingungszahlen. In der achten Columne habe ich noch die Quotienten aus der berechneten und beobachteten Schwingungszahl beigefügt, welche das Intervall zwischen dem beobachteten und berechneten Tone unmittelbar angeben.

Tabelle VI.

No.	Volumen der Kugel.	Querschnitt d. Röhre.	Länge der Röhre.	Beobachtete Ton.	*n*.	Schwingungszahl des Tons.	Abweichung *Q*.
IX *a*.	2,863	3,480	260	H	225,7	228,5	— 1,012
X	9,373	6,857	255	G	176,9	191,7	— 1,084
XI	2,332	3,204	200	c	273,6	256,0	+ 1,069
XII	5,520	6,857	200	c	260,2	256,0	+ 1,016
XIII	17,120	23,510	200	c	273,5	256,0	+ 1,069
XIV	7,033	13,870	108	h	446,2	483,3	— 1,083
XV	2,000	3,963	108	h	447,3	483,3	— 1,081
XVI	1,668	2,733	54	$\bar{d}$	575,2	574,7	+ 1,001
XVII	27,950	27,030	172	H	247,6	241,6	+ 1,025
XVIII	1,092	3,163	21	$\bar{\bar{e}}$	1226,0	1290,0	— 1,052
XIX	35,910	33,210	404	E	158,0	161,2	— 1,020

13. Die letzten vier Versuche der Tabelle II habe ich angestellt, um zu untersuchen, ob eine Abweichung der an die Röhre geblasenen Erweiterung von der Kugelgestalt einen merklichen Einflufs auf die Höhe des Tones ausübe. Die Erweiterung der Röhre des Apparats XX hatte eine längliche sackförmige Gestalt (Fig. 11, Taf. I.) und war von aufsen gemessen in der Linie *ab* ungefähr 20 Millim. lang und in der Richtung *ab* gegen 10 Millim. weit. Ich bestimmte das Volumen dieser sackförmigen Erweiterung und die Dimensionen der Röhre mit besonderer Sorgfalt und berechnete daraus und der Schwingungszahl des beobachteten Tones $\overline{es}$, nach der für Apparate mit kugelförmiger

Erweiterung gültigen Formel: $n = C\sqrt{\frac{S}{VL}}$, den Werth der Constanten. Es ergab sich: $C = 101200$.

Da dieser Werth innerhalb der Werthe fiel, welche ich für die Constante der einzelnen mit Kugeln versehenen Apparate gefunden hatte, so schlofs ich daraus, dafs die angegebene Abweichung von der Kugelgestalt keinen merklichen Einflufs ausübe, stellte jedoch noch die folgenden Versuche auf eine mehr directe Weise an. Ich schnitt von derselben Röhre drei Stücke ab und blies an die erste (Versuch XXI) eine Erweiterung, die aus zwei aneinander hängenden Kugeln bestand (Fig. 10, Taf. I); der Erweiterung der zweiten (Versuch XXII) gab ich wieder eine sackförmige Gestalt (Fig. 11, Taf. I) und blies an die dritte eine Kugel (Versuch XXIII). Hierauf gab ich den drei Röhren gleiche Länge und stimmte die Apparate durch Aufblasen und Zusammenschmelzen ihrer Erweiterung möglichst genau auf denselben Ton ($\bar{e}$). Die Erweiterung von XXI (Fig. 10, Taf. I) mafs jetzt in der Linie ab von aufsen ungefähr 22 Millim., in der Linie fg 10 Millim. und in der Linie mn 4 Millim. Die Erweiterung von XXII (Fig. 11, Taf. I) war in der Richtung der Linie ab ungefähr 25 Millimeter lang und in der Linie fg 8 Millim. weit. Es wurden die Erweiterungen und Röhren mit Quecksilber angefüllt, dessen Gewicht bestimmt, und auf diese Weise Volumen und Querschnitt genau gefunden. Das Volumen der drei Erweiterungen war nicht genau gleich, ebenso aber auch der Querschnitt der drei Röhren, weshalb die Quotienten aus Volumen und Querschnitt verglichen werden mufsten. Dieser Quotient $V:S$ ist für die Apparate:

für XXI gleich 236,0
- XXII - 227,6
- XXIII - 236,9.

Die für die Apparate XXI und XXIII $V:S$ aufgefundenen Werthe des Quotienten stimmen so gut überein, dafs die Formverschiedenheit ihrer Erweiterung offenbar keinen Einflufs geübt hat, wie auch die Verschiedenheit dieser

Werthe bei XXII und XXIII noch lange keinen halben Ton entspricht, da $\sqrt{236,9:227,7} = 1,021$ ist, während die kleine Sekunde durch das Schwingungsverhältnifs 1,059 angegeben wird. Es dürfte demnach feststehen, dafs eine verhältnifsmäfsig schon sehr bedeutende Abweichung der Erweiterung von der Kugelgestalt noch keinen merklichen Einflufs auf die Höhe des Tones ausübt.

14. Der tiefste Ton, den die besprochenen Apparate nach Abkühlung der Kugel durch Anblasen geben, ist, wie oben §. 6. angegeben wurde, immer etwas tiefer, als der durch Erhitzen der Kugel erzeugte. Ich schlofs hieraus, dafs die Formel

$$n = C\sqrt{\frac{S}{VL}}$$

auch für gedeckte Orgelpfeifen, welche am Ende ähnlich erweitert sind, Gültigkeit haben würde. Meine Ansicht ist durch einige hierüber angestellte Versuche vollkommen bestätigt worden.

Ich nahm ein ziemlich cylindrisches Glasfläschchen, dessen Höhe dem Durchmesser des Bodens ungefähr gleich, und dessen kurzer und weiter Hals ziemlich scharf abgegränzt war, und pafste mit Pfropfen Röhren von verschiedener Weite und Länge luftdicht ein, wobei ich sorgfältig darauf achtete, dafs die Pfropfen den Hals immer vollständig ausfüllten. Das Volumen der Flasche und der Querschnitt der Röhren wurden durch das Gewicht des eingegossenen Quecksilbers genau bestimmt. Das Volumen des Fläschchens betrug 46,750 Cubikcentimeter. Der erste Versuch bezog sich auf die Abhängigkeit der Tonhöhe von der Länge der Röhre. Zwei Röhren von gleicher Weite ($d = 11,59$ Millim.) aber verschiedener Länge, wurden nach einander mit dem Pfropfen in den Hals des Fläschchens eingesetzt und mit dem Munde angeblasen, wobei darauf geachtet wurde, dafs der Ton durch das Ueberlegen der Oberlippe möglichst wenig vertieft wurde. Die Flasche gab mit einem 175 Millim. langen Rohre *f*, mit einem eben so weiten 67 Millim. langen Rohre $\overline{cis}$ an. Dem Intervall

der Töne $f:\overline{cis}$, nämlich der übermäſsigen Quint, entspricht das Schwingungsverhältniſs 1,587, womit die Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der beiden Röhrenlängen 1,616 sehr gut übereinstimmt. Die Schwingungszahl des Tons einer solchen gedeckten Pfeife steht daher ebenfalls im umgekehrten Verhältniſs zu der Quadratwurzel aus der Röhrenlänge.

Ein zweiter Versuch zeigte, daſs die Schwingungszahl dieses Tones der Weite der Röhre oder der Quadratwurzel aus ihrem Querschnitt direct proportional ist. Es wurde nämlich ein ebenfalls 67 Millimeter langes aber engeres Rohr, dessen Weite nur $7{,}508^{mm}$ betrug, mit einem Pfropf in dieselbe Flasche eingepaſst. Beim Anblasen gab der Apparat *g* an. Da der mit dem gleichlangen weiteren Rohre erhaltene Ton $\overline{cis}$ gewesen war, so hat die Anwendung des engern Rohres eine Vertiefung des Tons um eine übermäſsige Quart zur Folge gehabt. Das Schwingungsverhältniſs dieses Intervalles ist 1,414, womit die Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der Querschnitte, nämlich 1,544 noch ziemlich gut übereinstimmt, da die Verschiedenheit dieser Schwingungsverhältnisse nur etwas mehr als einen halben Ton beträgt, und die durch das Anblasen der Röhren enthaltenen Töne in Folge der Haltung des Mundes und der Stärke des Luftstroms oft um mehr als einen halben Ton variiren.

Um endlich den Einfluſs des Volumens der Flasche zu bestimmen, füllte ich dieselbe zur Hälfte mit Wasser und erhielt mit dem 67 Millimeter langen weiteren Rohre beim Anblasen den Ton *g*, mit dem eben so langen engeren Rohre $\overline{c}$. Dieselben Röhren hatten mit der leeren Flasche $\overline{cis}$ und *g* gegeben, so daſs dem Volumenverhältniſs der Flasche 2 : 1 einmal eine verminderte Quint, das andere Mal eine reine Quart entspricht. Das Schwingungsverhältniſs des ersten Intervalls 1,414 stimmt mit der Quadratwurzel aus dem Volumenverhältniſs 2 : 1 vollkommen überein, während das Schwingungsverhältniſs der reinen Quart 1,335 eine dem halben Tone entsprechende Abweichung erkennen läſst.

Da die Formel $n = C\sqrt{\frac{s}{VL}}$ demnach das Schwingungsgesetz der Luft in gedeckten, am Ende erweiterten Pfeifen ausdrückt, so habe ich die Constante aus den Dimensionen des eben besprochenen Apparats und der Schwingungszahl eines der beobachteten Töne bestimmt und den Werth desselben gefunden: $C' = 93410$.

Dieser Werth ist kleiner als der für die Apparate, welche durch Erhitzung der Kugel tönen, gefundene $C = 104400$. Diefs stimmt mit der früher §. 6 gemachten Bemerkung zusammen, dafs der Ton, den man durch Anblasen solcher Apparate erhält, immer einen halben bis einen ganzen Ton tiefer ist, als der durch Erhitzung der Kugel ansprechende. Das Verhältnifs $C:C'$ ist gleich 1,117 und kommt dem Schwingungsverhältnisse einer grofsen Sekunde sehr nahe.

Um die Anwendbarkeit der obigen Formel und des angegebenen Werths der Constanten C' zu prüfen, habe ich noch einige Versuche gemacht, welche ich in der folgenden Tabelle aufführe. Der Versuch No. I ist mit dem in Tabelle II unter No. XIII angeführten Apparate angestellt, welcher nach der bedeutenden Verkürzung der Röhre durch Erhitzen der Kugel nicht mehr anspricht, dagegen sich leicht anblasen läfst. Im Versuche No. II ist ein Tausendgranfläschchen, in No. III ein kleines Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, in No. IV ein gewöhnliches Medicinfläschchen ungefähr 80mm hoch und 43mm weit angeblasen worden. Im Versuche No. V wendete ich ein ziemlich cylindrisches Glasfläschchen an, in dessen weiten Hals ich mit einem Pfropfen ein Glasrohr eingepafst hatte; die Höhe des Fläschchens ist dem Durchmesser des Bodens ziemlich gleich. Der im Versuche No. VI gebrauchte Apparat war eine cylindrische Glasflasche ungefähr doppelt so hoch als weit, mit eingeriebenem Glasstöpsel, in deren Hals ein Papprohr eingesetzt war. Im Versuche No. VII wendete ich eine grofse 8kantige Flasche an, deren Hals ich bis auf ein ungefähr $1\frac{1}{2}''$ langes Stück abschnitt und dafür ein Papprohr aufkittete. No. VIII ist ein mit einem

kleinen Glaskolben angestellter Versuch. Im Versuche No. IX ist die in No. VI angewendete Flasche ohne eingesetztes Rohr angeblasen. Der letzte Versuch No. X ist mit einem aus starker Pappe gefertigten Cylinder 137mm hoch und 36mm weit, angestellt, in welchen ein Papprohr eingeleimt war. Die Apparate wurden mit der nöthigen Vorsicht angeblasen, so dafs die Oeffnung möglichst wenig verengt wurde. Ich habe mich hierzu mit Vortheil einer breitgeschlagenen Blechröhre bedient, welche ich an den Rand der Oeffnung ansetzte, um den Luftstrom quer über dieselbe hinweg zu treiben. Die Tabelle enthält in der ersten Columne die Bezeichnung des Versuchs, in der zweiten das Volumen der Erweiterung der Flasche in Cubikcentimetern, in der dritten und vierten die Weite und Länge des Halses oder der Röhre in Millimetern, in der fünften den beobachteten Ton, in der sechsten den nach der Formel berechneten Werth von *n*, in der siebenten die Schwingungszahl des beobachteten Tones. In der achten habe ich wieder die Quotienten der in der sechsten und siebenten Columne stehenden Werthe beigefügt, welche das Intervall angegeben, um welches der dem Werthe von *n* entsprechende Ton zu hoch oder zu niedrig ist. Im ersten Falle ist das positive, im zweiten das negative Zeichen vorgesetzt.

Tabelle VII.

No.	Volumen.	Weite der Röhre.	Länge d. Röhre.	Der beobachtete Ton.	*n*.	Schwingungszahl d. Tons.	Abweichung.
I	17,1	5,5	60	h	446,8	483,3	— 1,081
II	60,9	12,5	19	$\bar{a}$	906,4	861,1	+ 1,052
III	10,7	10,0	15	$\bar{\bar{h}}$	2064,0	1933,0	+ 1,068
IV	97,7	9,0	13	$\bar{d}$	661,1	574,7	+ 1,150
V	66,2	11,6	175	d	282,0	287,3	— 1,019
VI	117,8	18,0	183	f	320,9	341,7	— 1,065
VII	654,5	26,5	193	B	198,9	228,1	— 1,144
VIII	76,3	20,5	118	$\bar{c}$	566,9	512,0	+ 1,105
IX	117,8	25,3	15	$\bar{\bar{d}}$	1576,0	1149,4	+ 1,371
X	132,4	27,0	44	$\bar{fis}$	902,3	724,1	+ 1,246

Eine

Eine genaue Uebereinstimmung der durch Rechnung gefundenen Werthe der Schwingungszahlen mit den beobachteten liefs sich schon defswegen bei den meisten Versuchen nicht erwarten, weil der Hals der Flaschen gegen die Erweiterung derselben nicht scharf abgesetzt und aufserdem nicht cylindrisch ist, weshalb die Länge und Weite desselben nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Daher findet sich die gröfste Uebereinstimmung im Versuche No. V, weil die in den Hals der Flasche eingesetzte Glasröhre genau gemessen werden konnte. In den Versuchen No. I, II, III und VI beträgt die Abweichung ungefähr einen halben Ton, in No. IV, VII und VIII ungefähr einen ganzen Ton. Die gröfste Abweichung findet sich in den beiden letzten Versuchen, indem die in der letzten Columne beigefügten Quotienten hier eine Tonverschiedenheit von einer reinen Quart (No. IX) und einer grofsen Terz (No. X) anzeigen. Das oben ausgesprochene Schwingungsgesetz findet für diese Apparate offenbar deshalb nicht mehr seine volle Anwendung, weil der Hals oder das Rohr verhältnifsmäfsig sehr kurz und im Vergleich zur Weite der Flasche aufserordentlich weit ist.

Bei meinen Versuchen über das Tönen der Luft in erhitzten Glasröhren habe ich ein Mittel, Töne zu erzeugen, gefunden, welches meines Wissens noch nicht bekannt ist. Oeffnet man nämlich die Spitze der in Figur 6 und 7 abgebildeten Apparate beim Punkte *d* und bläfst, nachdem man die Kugel *ab* beinahe bis zum Glühen erhitzt hat, von unten mit dem Munde kräftig durch die Röhre, so entsteht ein tiefer Ton, welcher mit dem Ton eines Fagott's einige Aehnlichkeit hat. Wenn die Kugel nicht heifs genug ist, so gelingt es nicht, den Ton zu erzeugen. Dieser Ton ist sehr verschieden von demjenigen, welcher, so lange die Röhre bei *d* geschlossen ist, durch Erhitzung der Kugel anspricht und entsteht auf eine ganz andere Weise. Indem ich mir vorbehalte, über diese Erscheinung später ausführlich zu berichten, erlaube ich mir für jetzt einige vor-

läufige Bemerkungen. Je heifser die Kugel ist, desto leichter spricht der Ton an; ist die Kugel etwas abgekühlt, so ist eine stärkere Compression der Luft zur Erzeugung des Tones erforderlich. Bläfst man kräftiger durch den Apparat, so wird der Ton höher. Der Ton hängt aufserdem noch von der Länge des Röhrchens *ab* und von der Weite der Oeffnung bei *d* in der Weise ab, dafs er um so tiefer ist, je länger das Röhrchen und je enger die Oeffnung. Ich habe die Erscheinung an Apparaten beobachtet, deren Röhrchen 5 bis 30 Mllm. lang, und 0,5 bis 1 Mllm. weit war. Die Oeffnung beim Punkte *d* mufs bedeutend enger seyn als die Röhre oder ihre Verengung unterhalb des Punktes *b*, damit man beim Blasen der Luft in der Kugel die nöthige Spannung geben kann. Ich verkleinere daher die Oeffnung *d* durch vorsichtiges Zusammenschmelzen allmälig, bis der Ton beim Durchblasen anspricht. Ebenso mufs die Gröfse der Kugel ein gewisses zweckmäfsiges Verhältnifs zur Weite der Röhre beim Punkte *b* haben.

II. *Ueber den Einflufs der Elemente auf die Siedhitze; von H. Schröder.*

Dritte Abhandlung.

§. 1.

Ich habe in den Jahren 1844 und 1845 in meiner Schrift: „Die Siedhitze der chemischen Verbindungen u. s. w.", und in diesen Annalen Bd. 62. S. 184 und 337, dann Bd. 64, S. 96 und 367, endlich Bd. 67. S. 45 mehrere Arbeiten über die Siedepunkte der chemischen Verbindungen bekannt gemacht. Die Beobachtungen sind seit jener Zeit nicht unwesentlich verbessert und vermehrt worden; ich hielt es daher für nöthig, mit diesen neuen Hülfsmitteln ausgerüstet,

meine damaligen theoretischen Untersuchungen einer Revision zu unterwerfen. Es haben sich mir dabei die Gesichtspunkte, von welchen ich früher ausging, ohne Ausnahme als die richtigen herausgestellt; es haben sich die allgemeinen Ansichten, welche ich in jenen früheren Arbeiten entwickelte, vollkommen bestätigt, und ich habe daher von denselben im Wesentlichen nichts zurückzunehmen. Aber es ist mir jetzt möglich, an einigen speciellen Zahlenwerthen, welche ich damals ermittelte, an der Hand früherer und neuerer Beobachtungen, Verbesserungen anzubringen, und diese Zahlenwerthe genauer und zuverlässiger festzustellen.

In Folge der Verbesserung dieser Zahlenwerthe hat sich ein allgemeines Gesetz ergeben, dessen Begründung und Entwicklung den Gegenstand vorliegender Abhandlung ausmacht. Da sich meine gegenwärtigen Untersuchungen jedoch ganz an die früheren anschliefsen, da ich mich an jeder Stelle auf bereits früher Entwickeltes zu berufen habe, so mufs ich an den Leser dieser Annalen die Bitte wagen, diese meine früheren Abhandlungen eines wiederholten Ueberblickes zu würdigen.

§. 2.

Einen solchen Ueberblick einigermafsen zu ersetzen, will ich hier auf die wesentlichsten allgemeinen Wahrnehmungen hinweisen, welche mir durch das Frühere bereits festgestellt scheinen, und mit der mich heute beschäftigenden Untersuchung in unmittelbarem Zusammenhange stehen.

1. Kopp hat zuerst in Liebig's Annalen der Chemie Bd. 41. S. 86 und 169 den Satz aufgestellt, dafs die Siedepunkte analoger Verbindungen, welche um die gleichen Elemente sich in ihrer Elementarzusammensetzung unterscheiden, stets um gleichviel Grade differiren. Diese Arbeit Kopp's ist der Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung geworden.

2. Ich habe den Kopp'schen Satz dahin *beschränkt*, dafs die Siedepunktsdifferenz analoger Verbindungen nur

sehr häufig, keineswegs aber überall den gleichen Werth hat. Kopp hat mehrfach bestritten, dafs diese Beschränkung nothwendig sey, und hat diese Nothwendigkeit auch jetzt noch nicht anerkannt. Ich mufs meine früheren Betrachtungen in diesem Betreff noch heute für richtig halten. Die seitdem hinzugekommenen Beobachtungen bestätigen auf das Evidenteste die Nothwendigkeit einer solchen Beschränkung.

3. Andererseits habe ich den Kopp'schen Satz dadurch *erweitert*, dafs ich nachgewiesen habe, dafs die constanten Siedepunktsdifferenzen, welche sich bei analogen Verbindungen häufig herausstellen, ebenso häufig angetroffen werden bei Verbindungen, welche die heutige Chemie nicht als analoge anerkennt; diese Erweiterung jenes Satzes ist auch von Kopp selbst anerkannt worden.

4. Ich habe gezeigt, dafs bei den Siedepunktsuntersuchungen die Aequivalente der Körper so angenommen werden müssen, dafs sie in Gasform bei correspondirenden Temperaturen und gleichem Drucke gleiche Volume annehmen; diefs ist von Kopp früher widersprochen und wenigstens nicht anerkannt worden; neuestens hält aber auch er es für wahrscheinlich.

5. Ich habe nachgewiesen, dafs sich die so häufigen gleichen Siedepunktsdifferenzen bei Körpern, welche sich um die gleichen Elemente in ihrer Formel unterscheiden, auf die Siedepunktseinflüsse gewisser Componenten oder Elementencomplexionen zurückführen lassen, und ich habe versucht, dieselben auf gewisse mittlere Einflüsse der Elemente selbst zurückzuleiten. Bei diesem Versuche habe ich, wie sich im Folgenden zeigen wird, in mehreren Hauptbeziehungen schon den Nagel auf den Kopf getroffen. Obwohl nämlich bei den früher von mir abgeleiteten bestimmten Zahlenwerthen für die Einflüsse der *Elemente* zum Theil sehr *wesentliche* Verbesserungen anzubringen sind, so haben diese Verbesseruugen jedoch keine wesentliche Bedeutung für die Einflüsse der Elementencomplexionen, und

folgweise für die theoretische Berechnung der Siedepunkte selbst.

6. Durch die Ableitung bestimmter mittlerer Siedepunktseinflüsse für einige Elementencomplexionen, oder für die Elemente selbst, hat sich eine Formel für die Berechnung der Siedepunkte ergeben, deren *wörtliche* Darstellung lautet: Der Siedepunkt einer Verbindung ergiebt sich, wenn man von der Summe der Einflüsse der Componenten (Elementencomplexionen), oder (was auf das Gleiche hinauskommt) von der Summe der Einflüsse der Elemente selbst eine Constante abzieht. Es ist jedoch in verschiedenen Verbindungsgruppen der Einfluſs jedes Elementes nicht immer der gleiche; die Einflüsse der Elemente müssen als innerhalb bestimmter Gränzen für verschiedene Verbindungsreihen veränderlich betrachtet werden.

Die Berechtigung der unter No. 5 und 6 erwähnten Darstellungen ist von Kopp mehrfach bestritten, ihre Unsicherheit ist von ihm mehrfach hervorgehoben worden. Neuestens erklärt derselbe gleichwohl (diese Ann. Bd. 72. S. 5.) das *allgemeine Resultat* derselben für wahrscheinlich; nämlich: daſs der theoretische Ausdruck des Siedepunkts einer Verbindung gegeben ist durch die Summe der erhöhenden oder erniedrigenden Einflüsse der Elemente und eine Constante. Aber er meint, daſs in verschiedenen Reihen von Verbindungen die Constante verschieden groſs seyn könne, während die Einflüsse der Elemente immer dieselben Werthe besitzen. Ich habe früher schon auf mehrfache Beziehungen aufmerksam gemacht, aus welchen es wahrscheinlich wird, daſs die Einflüsse der *Elemente* als in verschiedenen Verbindungsreihen veränderlich anzunehmen sind. Ich muſs dieſs auch heute noch für wahrscheinlich halten. Da ich mich indessen in meinen früheren Abhandlungen „über den Einfluſs der Elemente auf die Siedhitze“ *enthalten* habe, die Abweichungen, welche die Siedepunkte einzelner Verbindungsreihen von den durch die theoretische Formel berechneten erkennen lassen, mit Bestimmtheit ein-

zelnen Elementen zuzuschreiben, und da ich mich auch in der vorliegenden Arbeit dessen enthalten werde, so kommt es hier nicht darauf an, ob man für wahrscheinlicher halte, dafs die Constante veränderlich ist, oder dafs es die Einflüsse der Elemente sind. Ich werde auf diese Controverse bei anderer Gelegenheit zurückkommen müssen.

7. Durch die erwähnte theoretische Formel hat sich der Begriff der *relativen Flüchtigkeit* ergeben. Eine Substanz ist relativ um so weniger flüchtig, um je mehr der Einflufs eines einzelnen oder einzelner Elemente, oder respective die Constante, in Vergleich zu den mittleren Werthen dieser Gröfsen, erhöht werden mufs. Ich habe namentlich darauf aufmerksam gemacht, dafs das *Wasser* von allen bis jetzt bekannten flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffoxyden die *kleinste* relative Flüchtigkeit hat.

8. Ich habe endlich darauf aufmerksam gemacht (diese Annalen Bd. 67. S. 55), dafs *wenn* man die Unterschiede in der relativen Flüchtigkeit der Aetherarten, der Alkohole mit ihren entsprechenden Säuren, und des Wassers, — wenn man diese Unterschiede ausschliefslich von einem verschiedenen Einflusse eines Doppelatoms Sauerstoff auf die Siedhitze in diesen verschiedenen Körperklassen ableitet, sodann der Einflufs von O_2 in den Alkoholen und ihren Säuren der vierfache, im Wasser genau der sechsfache von demjenigen in den Aetherarten ist. Es ist also für die am besten charakterisirten Körpergruppen ein einfaches Verhältnifs der verschiedenartigen Einflüsse eines und desselben Elementes, oder in der Veränderung der Constante, wenn man lieber will, in Maafs und Zahl schon nachgewiesen worden.

Kurz vor dieser letzten Abhandlung hatte Löwig, durch die oben erwähnte von mir entwickelte theoretische Formel dazu veranlafst, in seiner Chemie der organischen Verbindungen den Versuch gemacht, die Siedepunkte der Verbindungen durch die Annahme verschiedener und in einfachen Verhältnissen stehender Einflüsse der Elemente, zu

berechnen. Aber diese ganze Betrachtung beruht auf einem Rechnungsfehler, indem sie sich nicht auf Fahrenheit'sche Grade übertragen läfst.

Neuestens erklärt auch Kopp (diese Ann. Bd. 72. S. 6), er halte für wahrscheinlich, dafs die verschiedenen Werthe der Constante in verschiedenen Verbindungsreihen nicht nur unter sich, sondern auch zu denen der elementaren Atome in einfachen Verhältnissen stehen. Er macht jedoch keinen Versuch, diefs nachzuweisen, da es ihm, wie er sagt, nicht gelang, die Werthe der Constante in den verschiedenen Reihen, ebenso wie die Einflüsse der Elemente mit einiger Sicherheit numerisch zu bestimmen. Er benutzt diese Gelegenheit abermals, einen tadelnden Seitenblick auf meine früheren Arbeiten in diesem Betreff zu werfen. Ich gehe darüber hinweg, denn es bewährt sich hier der alte Satz, dafs es viel leichter ist, tadeln, als besser machen.

Die von mir früher für die Einflüsse der Elemente ermittelten numerischen Werthe zu verbessern, ist jedoch die Aufgabe, zu deren Lösung ich mich nun wende.

§. 3.

Der Ausgangspunkt ist eine Wahrnehmung, welche ich schon früher gemacht und in diesen Annalen Bd. 67. mehrfach angedeutet habe. Es hat sich nämlich herausgestellt, dafs die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe (mit Ausnahme einiger wenigen von sehr hohem Atomgewicht) sich stets nur wenig nach beiden Seiten, von den nach der theoretischen Formel mit den mittleren Einflüssen und der Constante berechneten, unterscheiden. Ebenso hat sich herausgestellt, dafs auch die Siedepunkte der Aetherarten im allgemeinen nur in engen Gränzen nach beiden Seiten um die berechneten Werthe schwanken; nur Cuminäther z. B. und oxalsaures Amyloxyd weichen nach den vorliegenden Beobachtungen beträchtlicher ab. Hieraus geht nun hervor, dafs die Einflüsse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bei den Aetherarten und Kohlenwasserstoffen *durchschnittlich* nahe als gleich, und der Einflufs des Sauerstoffs in den

Aetherarten als constant anzuerkennen ist, oder, wenn man die Schwankungen blofs auf die Constante schieben will, dafs die Constante *durchschnittlich* für die Aetherarten und Kohlenwasserstoffe nahe den nämlichen Werth hat. Es läfst sich also erwarten, dafs durch den ausschliefslichen Vergleich der Kohlenwasserstoffe und Aetherarten untereinander, so oft nur eine hinreichende Anzahl von Relationen sich ergiebt, ein durchschnittlicher oder mittlerer Einflufs der Elemente gefunden werden könne, indem sich die Schwankungen auf und ab in allen möglichen Combinationen mehr oder weniger compensiren werden. Diese Erwartung hat sich vollkommen bestätigt. Es ist dadurch aber der früher von mir eingeschlagene Weg insofern verbessert worden, als ich dort kein anderes Mittel hatte, um die Einflüsse der Elementencomplexionen, und daraus der Elemente, zu finden, als von allen möglichen Combinationen der Verbindungen von gleicher Zusammensetzungsdifferenz diejenigen herauszunehmen, welche die gröfste Uebereinstimmung in ihrer Siedepunktsdifferenz zeigen, wobei man sich niemals ganz von einer gewissen Wahl frei machen kann, da man keinen festen Maafsstab hat, welche Relationen man für die Aufsuchung des Mittelwerthes noch mit in Betrachtung ziehen darf, oder nicht. Ich habe mir bei meinen früheren Betrachtungen hierin die *engsten* Gränzen gezogen, um diese Wahl möglichst zu beschränken, und habe mir vielleicht gerade dadurch die Sache erschwert; denn das Princip der Wahrscheinlichkeit, welches der gesunde Verstand an die Hand giebt, dafs aus wenigen sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen ein besserer Mittelwerth erhalten werde, als aus vielen weniger gut übereinstimmenden Beobachtungen, wie richtig es auch an sich seyn mag, hat sich bei der Eigenthümlichkeit der hier vorliegenden Untersuchungen *nicht* bewährt. Jede derartige Unbestimmtheit ist nun ausgeschlossen, wenn ich *alle* Aetherarten mit *allen* Kohlenwasserstoffen, sofern sie auf gleiche Weise in ihrer Zusammensetzung sich unterscheiden, vergleiche, und die sich ergebenden Mittelwerthe der Siede-

punktsdifferenzen für gegebene Zusammensetzungsdifferenzen werden voraussichtlich der Wahrheit mehr oder weniger nahe kommen. Im Uebrigen habe ich ganz denselben Weg eingeschlagen, wie bei meinen früheren Untersuchungen. Ich mufste jedoch, wenn die Erwartung brauchbarer Mittelwerthe nicht getäuscht werden sollte, principiell die Extreme von vornherein ausschliefsen, also diejenigen Substanzen nicht mit in die Betrachtung ziehen, deren Siedepunkt ein bestimmtes Maafs der Abweichung von dem mit den mittleren Einflüssen berechneten, nach den früher von mir ermittelten Werthen, überschritt; ich habe als die Gränze der zulässigen Abweichung nach beiden Seiten 30°, also einen sehr weiten Spielraum angenommen. Von den bekannten Aetherarten habe ich nach diesem Princip von vornherein den Cuminäther, den Korkäther und den Oxalamyläther ausgeschlossen, da dieselben von den übrigen Aetherarten, so wie andererseits die Cuminsäure, Campholsäure, Itaconsäure, Oenanthylsäure, salicylige Säure und Nelkensäure durch eine weite Kluft von den fetten Säuren u. s. w. getrennt sind. Vom Korkäther sind überdiefs nur zwei höchst widersprechende Siedepunktsangaben bekannt. Ebenso habe ich den Schwefeläther des Fuselöls ausgeschlossen, weil mir nur zwei ganz widersprechende Angaben für denselben vorliegen. Dafs ich Verbindungen, wie den Itaconäther, der sich im Kochen zersetzt, nicht aufgenommen habe, bei welchen man nicht weifs, ob das Kochen ein wirkliches Sieden, oder nur eine Zersetzungserscheinung ist, versteht sich von selbst. Ebenso habe ich alle Substanzen weggelassen, über deren Dampfdichte Zweifel übrig bleiben konnten, wie z. B. das von Lepage beobachtete milchsaure Aethyloxyd. Nach dieser vorausgehenden Ausscheidung habe ich aber sodann stets *alle* Substanzen benutzt, und nie etwa deshalb eine derselben ausgeschlossen, weil sie einen vom Mittel sehr abweichenden numerischen Werth in die Rechnung einführte.

Wenn mir für eine Substanz mehrere Siedepunktsangaben bekannt sind, so habe ich stets nur den Mittelwerth der verschiedenen Angaben in Rechnung gezogen, um auf

diese Weise die Möglichkeit jeder Auswahl einzelner Data auszuschliefsen. Auf die verschiedenen Barometerstände, bei welchen die Beobachtungen gemacht wurden, habe ich keine Rücksicht genommen, weil der Einflufs der Verschiedenheit des Barometerstandes fast verschwindend klein ist im Vergleich zu den übrigen Fehlerquellen der Beobachtungen. Die Mittelwerthe der Siedepunktsangaben habe ich nur auf ganze Grade berücksichtigt. Wo metamere Verbindungen bekannt waren, mufste ich sie, gerade um die zu erwartende Compensation der Differenzen nicht auszuschliefsen, sämmtlich getrennt berücksichtigen. So habe ich z. B. für den Kohlenwasserstoff C_8H_{16} drei metamere Körper in Betracht zu ziehen: den Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt — 2° nach Bouchardat, das Caoutchen vom Siedepunkt 14° nach Bouchardat, und den Couërbe'schen Kohlenwasserstoff *A* vom Siedepunkt 25° bis 30°. Das Faraday'sche Ditetryl habe ich jedoch nicht berücksichtigt, weil nicht sein Siedepunkt, sondern nur die Temperatur der Condensation der Dämpfe (— 17°,8) gemessen ist.

Als Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$ habe ich zwei verschiedene Körper zu berücksichtigen: Das Mesitylen von Kane mit dem Siedepunkt 57°,5, (es war dafür früher durch Irrthum die Angabe in Fahrenheit'schen Graden = 135°,5 in mehrere chemische Schriften übergegangen), und den Kohlenwasserstoff *C* von Couërbe mit dem Siedepunkt 80° bis 85°.

Von den zahlreichen mit dem Terpentinöl metamer beobachteten Substanzen habe ich vier Gruppen benutzt, welche repräsentirt werden mögen durch das Peucyl mit dem Siedepunkt 135°, das Dadyl mit dem Siedepunkt 143°, das Terpentinöl mit dem Siedepunkt 157°, das Caoutchin mit dem Siedepunkt 169°, und das Pomeranzenöl mit dem Siedepunkt 180°. Auf diese Weise glaube ich die äufsersten Gränzen berücksichtigt zu haben, innerhalb welcher die Siedepunkte der zahlreichen Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{32}$ ungleich gefunden wurden, und doch die mittleren Werthe nicht ausgeschlossen zu haben.

§. 4.

Um den Einflufs des Sauerstoffs zu finden, vergleiche ich nun zunächst alle Kohlenwasserstoffe und Aetherarten, welche sich nur um Sauerstoffelemente in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Da die einzelnen Differenzen an sich ohne Interesse sind, und nur ihr Durchschnittswerth Bedeutung hat, so werde ich nicht jede einzelne hierhin gehörige Siedepunktsdifferenz vor Augen legen; auch würde diefs allzu viel Raum in Anspruch nehmen. Aber ich bin genöthigt, alle Substanzen mit ihren Siedepunkten zu nennen, deren Combinationen hierher gehören, damit Jeder in den Stand gesetzt ist, zu prüfen, ob wirklich alle möglichen hierher gehörigen Combinationen unpartheiisch aufgenommen sind, und die Rechnung richtig geführt ist. Die letztere wird auf folgende Weise ausgeführt: nenne ich x den zu suchenden mittleren Einflufs von O_2, so ergiebt sich z. B. aus der Combination von Essigäther und Caoutchen für $2x$ die Siedepunktsdifferenz 60°, aus der Combination von Kohlensäureäther und Paramylen für $3x$ die Siedepunktsdifferenz 86°. Der wahrscheinlichste Werth für den Siedepunktseinflufs von O_2 ist sodann die Summe der Siedepunktsdifferenzen aller möglichen Combinationen, getheilt durch die Summe aller x, denen sie entsprechen; wären blofs die beiden erwähnten Combinationen gegeben, so wäre also $5x = 146$, oder $x = 29°,2$. Für die hier in Frage stehende Relation ergeben sich nun die nachfolgend verzeichneten Combinationen:

1) $C_8 H_{16} O_4$ = Essigäther (74°) mit $C_8 H_{16}$ (— 2°); 2) mit $C_8 H_{16}$ = Caoutchen (14°); 3) mit $C_8 H_{16}$ = Kohlenw. A (28°); 4) $C_{10} H_{20} O_4$ = Butterholzäther (100°) mit $C_{10} H_{20}$ = Paramylen (39°); 5) $C_{10} H_{20} O_6$ = Kohlensäureäther (125°) mit Paramylen (39°); 6) $C_{12} H_{20} O_8$ = Oxaläther (185°) mit $C_{12} H_{20}$ = Naphtha (85°); 7) $C_{12} H_{20} O_8$ = Bernsteinholzäther (198°) mit Naphtha (85°); 8) $C_{12} H_{24} O_4$ = Butteräther (113°) mit $C_{12} H_{24}$ = Oleën (55°); 9) $C_{12} H_{24} O_4$ = Valerianholzäther (115°) mit Oleën (55°); 10) $C_{12} H_{24} O_4$ = Ameisenamyläther (116°) mit Oleën (55°); 11) $C_{14} H_{10} O_6$

= Brenzschleimäther (209°) mit $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108°); 12) Brenzschleimäther (209°) mit $C_{14}H_{16}$ = Kohlenwasserstoff D (100°); 13) $C_{16}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (199°) mit $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141°); 14) $C_{16}H_{16}O_6$ = Salicylholzäther (223°) mit Cinnamin (141°); 15) $C_{16}H_{32}O_4$ = Capronäther (162°) mit $C_{16}H_{32}$ = Elaën (112°); 16) $C_{20}H_{40}O_4$ = Capryläther (214°) mit $C_{20}H_{40}$ = Amilen (160°); 17) $C_{20}H_{40}O_4$ = Valerianamyläther (196°) mit Amilen (160°); 18) $C_{10}H_{20}O_6$ = Kohlensäureäther (125°) mit $C_{10}H_{20}O_4$ = Butterholzäther (100°); 19) $C_{16}H_{16}O_6$ = Salicylholzäther (223°) mit $C_{16}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (199°); 20) $C_{16}H_{20}O_6$ = Salicyläther (225°) mit $C_{16}H_{20}O_4$ = Benzoëäther (209°); 21) $C_{20}H_{24}O_6$ = Anisäther (253°) mit $C_{20}H_{24}C_4$ = Toluyläther (228°).

Die Summe aller Siedepunktsdifferenzen dieser 21 Combinationen ist = 1301; die Summe aller x ist 46; der gesuchte wahrscheinlichste Werth von x, oder des Siedepunktseinflusses von O_2 ist daher $x = \frac{1301}{46} = 28°,28$.

Der mittlere Einflufs von O_2 stellt sich sonach zu 28° bis 29° heraus. Ich habe mehrere hierhin gehörige Relationen schon im §. 47 meiner Schrift, die „Siedhitze u. s. w." und noch weitere im Bd. 64 dies. Ann. §. 8 S. 376 mitgetheilt. Ich habe am letztgenannten Orte den mittleren Einflufs von O_2 zu 29°,5 bestimmt; das ist sehr nahe der nämliche Werth, wie sich derselbe im Mittel aus vorstehenden Relationen und den nachfolgenden Betrachtungen ergiebt.

§. 5.

Wenn ich nun ebenso die *Säuren* mit den Kohlenwasserstoffen zusammenstelle, von welchen sie sich nur durch ihre Sauerstoffatome in ihrer Elementarzusammensetzung unterscheiden, so erhalte ich die nachfolgenden möglichen Combinationen:

1) $C_8H_{16}O_4$ = Buttersäure (162°) mit dem Kohlenwasserstoff C_6H_{16} vom Siedepunkt — 2°; 2) Buttersäure (162°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 3) Buttersäure (162°) mit

C_8H_{16} = Kohlenwasserstoff A (28°); 4) $C_{10}H_{20}O_4$ = Valeriansäure (175°) mit $C_{10}H_{20}$ = Paramilen (39°); 5) $C_{10}H_{16}O_4$ = Angelicasäure (190°) mit $C_{10}H_{16}$ = Kohlenwasserstoff B (50°); 6) $C_{12}H_{24}O_4$ = Capronsäure (206°) mit $C_{12}H_{24}$ = Oleën (55°); 7) $C_{16}H_{32}O_4$ = Caprylsäure (238°) mit $C_{16}H_{32}$ = Elaën (112°).

Nennt man hier den Einfluſs von $O_4 = x$, so ist die Summe aller Siedepunktsdifferenzen = 1009, die Summe der $x = 7$; also der Einfluſs von O_4 oder $x = \frac{1009}{7} = 144°,16$. Aber $\frac{144°,16}{5} = 28°,83$ der Einfluſs von O_2 in den Aetherarten war im §. 4 gefunden zu 28° bis 29°. Der Einfluſs von O_4 in den fetten Säuren stellt sich daher als der fünffache von dem Einflusse von O_2 in den Aetherarten heraus. Auch diese Beziehung, obwohl nicht auf dem hier angegebenen Wege, hatte ich schon früher richtig wahrgenommen. Es sind nämlich Gründe vorhanden, die ich schon in meiner Schrift „die Siedhitze etc." entwickelt habe, das Eine Doppelatom Sauerstoff in diesen Säuren mit demselben Einfluſs anzunehmen, wie in den Aetherarten, wenn man die mindere Flüchtigkeit der Säuren im Vergleich zu den Aetherarten überhaupt von dem Zustande des Sauerstoffs in denselben abzuleiten für statthaft hält; dann ist aber der Einfluſs des anderen Doppelatoms der *vierfache* von demjenigen in den Aetherarten. Beide Doppelatome zusammen haben also den fünffachen Einfluſs eines Doppelatoms in den Aetherarten. Darauf habe ich schon in diesen Annalen Bd. 67, S. 55 aufmerksam gemacht.

§. 6.

Ist die im vorigen §. entwickelte Relation wesentlich, und nicht bloſs zufällig, so müssen sich die Säuren und die mit ihnen metameren Aetherarten durchschnittlich um 3 mal 28° bis 29° in ihrer Siedhitze unterscheiden. Sämmtliche metamere Paare dieser Art sind:

1) Essigsäure (118°) und Ameisenholzäther (34°); 2) Metacetonsäure (139°) und Ameisenäther (55°); 3) Meta-

cetonsäure (139°) und Essigholzäther (57°); 4) Buttersäure (162°) und Essigäther (74°); 5) Valeriansäure (175°) und Butterholzäther (100°); 6) Capronsäure (206°) und Butteräther (113°); 7) Capronsäure (206°) und Valerianholzäther (115°); 8) Capronsäure (206°) und Ameisenamyläther (116°); 9) Caprylsäure (238°) und Capronäther (162°).

Die Summe der Siedepunktsdifferenzen ist hier $= 763$; die Summe der $x = 9$. Die wahrscheinlichste Siedepunktsdifferenz einer Säure und einer mit ihr metameren Aetherart ist also $\frac{763}{9} = 84^{\circ},78$; aber $\frac{84,78}{3} = 28^{\circ},26$; es stellt sich also diese Differenz in der That als die dreifache des erhöhenden Einflusses von O_2 in den Aetherarten heraus. Auch diese Differenz hatte ich auf anderem Wege schon früher ganz richtig zu 85° ermittelt. (Diese Annalen Bd. 67, S. 55).

Durch das Vorstehende scheint mir aufser Zweifel gesetzt, dafs die Siedepunktseinflüsse des Sauerstoffs, so wie ich es schon früher auf anderem Wege erkannt hatte, in einfachen Verhältnissen stehen. Streng genommen geht aus dem Vorstehenden allerdings nur hervor, dafs dem Hinzutritt des Sauerstoffs zur Elementarzusammensetzung Siedepunktserhöhungen *parallel gehen*, welche in einfachen Verhältnissen stehen; es ist durch die hier gegebenen Betrachtungen nicht unzweifelhaft gemacht, dafs es verschiedene Zustände des Sauerstoffs *selbst* in den verschiedenen Verbindungsreihen sind, von welchen die parallelgehenden Siedepunktsunterschiede herrühren. Ich halte das letztere für wahrscheinlich; es liegt jedoch hier gar nicht in meiner Absicht, auf dieser Auffassungsweise zu beharren; es genügt mir, nur das Parallelgehen von Siedepunktserhöhungen in einfachen Verhältnissen zu constatiren; und wenn ich gleichwohl in Zukunft von verschiedenen Einflüssen des Sauerstoffs reden werde, so thue ich es nur der Kürze des Ausdrucks wegen, die hier vorliegende Frage vorerst unentschieden lassend.

§. 7.

Nachdem auf diese Weise der Einflufs des Sauerstoffs in den chemisch am besten festgestellten Verbindungsreihen ermittelt ist, gehe ich zur Aufsuchung des Einflusses der Elementencomplexion C_2O_2 über, um auf indirectem Wege den Einflufs des Kohlenstoffs kennen zu lernen. Es sind zu diesem Zwecke die Aetherarten mit den Kohlenwasserstoffen und die Aetherarten unter sich zu vergleichen, welche nur um einmal oder mehremale die Complexion C_2O_2 in ihrer Elementarzusammensetzung unterschieden sind. Nachfolgend bezeichne ich alle möglichen hierher gehörigen Combinationen:

1) $C_{14}H_{16}O_6$ = Brenzschleimäther (209°) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep. — 2°; 2) Brenzschleimäther (209°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 3) Brenzschleimäther (209°) mit C_8H_{16} = Kohlenw. A (28°): 4) $C_{16}H_{16}O_6$ = Salicylholzäther (223°) mit $C_{10}H_{16}$ = Kohlenwasserstoff B (50°); 5) $C_{18}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (199°) mit $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58°); 6) Benzoëholzäther (199°) mit $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82°); 7) $C_{18}H_{20}O_6$ = Salicyläther (225°) mit $C_{12}H_{20}$ = Naphtha (85°); 8) $C_{22}H_{24}O_4$ = Zimmtäther (261°) mit $C_{18}H_{24}$ = Cumol (147°); 9) $C_{24}H_{32}O_4$ = Benzoëamyläther (253°) mit $C_{20}H_{32}$ = Peucyl (135°); 10) Benzoëamyläther (253°) mit $C_{20}H_{32}$ = Dadyl (143°); 11) Benzoëamyläther (253°) mit $C_{20}H_{32}$ = Terpentinöl (157°); 12) Benzoëamyläther (253°) mit $C_{20}H_{32}$ = Caoutchin (169°); 13) Benzoëamyläther (253°) mit $C_{20}H_{32}$ = Pomeranzenöl (180°); 14) $C_{10}H_{20}O_4$ = Butterholzäther (100°) mit $C_8H_{20}O_2$ = Schwefeläther (35°); 15) $C_{12}H_{20}O_8$ = Oxaläther (185°) mit $C_{10}H_{20}O_6$ = Kohlensäureäther (125°); 16) $C_{12}H_{20}O_8$ = Bernsteinholzäther (198°) mit Kohlensäureäther (125°); 17) $C_{16}H_{24}O_8$ = Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Butteräther (113°); 18) Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Valerianholzäther (115°); 19) Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Ameisenamyläther (116°).

Die Summe aller Siedepunktsdifferenzen ist hier = 2315, die Summe der x ist 40; der wahrscheinlichste Einflufs von

C_2O_2 oder x ist daher $= \frac{2315}{40} = 57^\circ,88$; aber $\frac{57^\circ,88}{2} = 28^\circ,94$, es ergiebt sich also der Einfluſs von C_2O_2 genau doppelt so groſs, als der Einfluſs von O_2, welcher $= 28^\circ$ bis 29° in den Aetherarten gefunden war. Hieraus geht hervor, daſs man den Einfluſs des Kohlenstoffs demjenigen des Sauerstoffs in den Aetherarten gleich zu setzen hat.

Schon im §. 9 meiner Schrift „die Siedhitze etc." hatte ich für die Complexion C_2O_2 eine Siedepunktserhöhung um 57° bis 61° nachgewiesen. In diesen Annalen Bd. 64, S. 367 gebe ich noch mehrere hierher gehörige Verbindungspaare an. Der wahrscheinlichste Werth für C_2O_2 aus jenen Relationen ergab sich mir jedoch zu 60°,5. Der Umstand, daſs dieser Werth etwas zu hoch ausfiel, hat mich nicht erkennen lassen, daſs die Einflüsse von Kohlenstoff und Sauerstoff für gleich zu halten sind.

§. 8.

Ich suche nun auf ganz ähnlichem Wege den Einfluſs der Complexion C_2O_4. Die möglichen hierher gehörigen Combinationen der Aetherarten mit den Kohlenwasserstoffen und unter einander sind die nachfolgenden:

1) $C_{12}H_{24}O_8$ = Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{24}$ = Oleën (55°); 2) $C_{16}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (199°) mit $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108°); 3) Benzoëholzäther (199°) mit $C_{14}H_{16}$ = Kohlenw. D. (100°); 4) $C_{20}H_{24}O_4$ = Toluyläther (228°) mit $C_{18}H_{24}$ = Cumol (147°); 5) $C_{10}H_{20}O_6$ = Kohlensäureäther (125°) mit $C_8H_{20}O_2$ = Schwefeläther (35°); 6) $C_{12}H_{20}O_8$ = Oxaläther (185°) mit $C_{10}H_{20}O_4$ = Butterholzäther (100°); 7) $C_{12}H_{20}O_8$ = Bernsteinholzäther (198°) mit Butterholzäther (100°); 8) $C_{16}H_{28}O_8$ = Bernsteinäther (214°) mit $C_{14}H_{28}O_4$ = Valerianäther (133°); 9) Bernsteinäther (214°) mit $C_{14}H_{18}O_4$ = Essigamyläther (129°); 10) Bernsteinäther (214°) mit $C_{14}H_{28}O_4$ = Capronholzäther (150°).

Die Summe der Siedepunktsdifferenzen ist hier = 955, die Summe der $x = 11$; der wahrscheinlichste Einfluſs von C_2O_4 oder x also $= \frac{955}{11} = 86^\circ,82$; aber $\frac{86,82}{3} = 28,94$; es stellt

stellt sich also der durchschnittliche Einflufs von C_2O_4 als der dreifache des Einflusses von O_2 in den Aetherarten heraus. Auch diese Complexion und ihre Bedeutung für die theoretischen Betrachtungen über die Siedhitze hatte ich schon früher erkannt. Ich habe im §. 23 meiner Schrift „die Siedhitze etc. und Bd. 64, S. 370 dies. Annalen eine Reihe dahin gehöriger Relationen mitgetheilt. Aber der wahrscheinliche Werth von C_2O_4 ergab sich wie derjenige von C_2O_2 etwas zu hoch, nämlich zu 90°, statt zu 87° etwa. Die Unterschiede sind nicht grofs; abgesehen davon, dafs ein Theil der jetzt zu benutzenden Beobachtungen damals nicht vorhanden war, kann daraus, dafs der wahrscheinliche Werth eines Siedepunktseinflusses früher um ein paar Grade höher sich ergab, der *Methode* kein Vorwurf abgeleitet werden, so lange kein besserer Weg, als der damals von mir eingeschlagene, bekannt war. Es wirkt dieser Umstand auch nur unbedeutend ein auf die praktische Anwendbarkeit der theoretischen Formel zur Berechnung der Siedepunkte ganzer Verbindungsreihen. Sehr bedeutend und sehr schädlich wird jedoch dieser etwas zu hoch ermittelte Werth für den Einflufs von C_2O_2 und C_2O_4 dadurch, dafs ich den Einflufs des Kohlenstoffs, und folgweise auch des Wasserstoffs auf indirectem Wege aus dem Einflusse dieser Complexionen ableitete, wie ich es Bd. 64, S. 371 dieser Ann. gethan habe. Es ergiebt sich daraus der Einflufs des Kohlenstoffs zu 31°, wenn der des Sauerstoffs zu 29° ermittelt ist, und es wurde mir dadurch die fundamentale Thatsache verschleiert, dafs die Einflüsse der Elemente und ihrer Complexionen in einfachen Verhältnissen stehen.

§. 9.

Ich will den Einflufs des Kohlenstoffs nun noch direct suchen, indem ich sämmtliche Säuren mit einander, sämmtliche Aetherarten mit einander, und sämmtliche Kohlenwasserstoffe mit einander combinire, welche sich in ihrer Elementar-Zusammensetzung nur um Kohlenstoffatome unterscheiden.

Für die Kohlenwasserstoffoxyde erhält man die Combinationen:

1) $C_{10}H_{16}O_4$ = Angelicasäure (190°) mit $C_6H_{16}O_4$ = Buttersäure (162°); 2) $C_{18}H_{16}O_4$ = Zimmtsäure (290°) mit $C_{10}H_{16}O_4$ = Angelicasäure (190°); 3) $C_{14}H_{12}O_4$ = Benzoësäure (239°) mit $C_6H_{12}O_4$ = Metacetonsäure (139°); 4) $C_{18}H_{16}O_4$ = Zimmtsäure (290°) mit $C_6H_{16}O_4$ = Buttersäure (162°); 5) $C_{16}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (199°) mit $C_8H_{16}O_4$ = Essigäther (74°); 6) $C_{18}H_{20}O_4$ = Benzoëäther (209°) mit $C_{10}H_{20}O_4$ = Butterholzäther (100°); 7) $C_{20}H_{20}O_4$ = Zimmtholzäther (241°) mit $C_{10}H_{20}O_4$ = Butterholzäther (100°); 8) $C_{18}H_{20}O_6$ = Salicyläther (225°) mit $C_{10}H_{20}O_6$ = Kohlensäureäther (125°); 9) $C_{20}H_{24}O_4$ = Toluyläther (228°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Butteräther (113°); 10) $C_{22}H_{24}O_4$ = Zimmtäther (261°) mit Butteräther (113°); 11) $C_{20}H_{24}O_4$ = Toluyläther (228°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Valerianholzäther (115°); 12) Toluyläther (228°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Ameisenamyläther (116°); 13) $C_{22}H_{24}O_4$ = Zimmtäther (261°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Valerianholzäther (115°); 14) Zimmtäther (261°) mit $C_{12}H_{24}O_4$ = Ameisenamyläther (116°); 15) $C_{24}H_{32}O_4$ = Benzoëamyläther (253°) mit $C_{16}H_{32}O_4$ = Capronäther (162°); 16) $C_{20}H_{20}O_4$ = Zimmtholzäther (241°) mit $C_{16}H_{20}O_4$ = Benzoëäther (209°); 17) $C_{22}H_{24}O_4$ = Zimmtäther (261°) mit $C_{20}H_{24}O_4$ = Toluyläther (228°).

Für die Kohlenwasserstoffe erhält man die Combinationen:

1) $C_{10}H_{16}$ = Kohlenw. B. (50°) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep. — 2°; 2) Kohlenw. B. (50°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 3) Kohlenw. B. (50°) mit C_8H_{16} = Kohlenw. A. (28°); 4) $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58°) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep. — 2°; 5) Mesitylen (58°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 6) Mesitylen (58°) mit C_8H_{16} = Kohlenw. A. (28°); 7) $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82°) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep. — 2°; 8) Kohlenw. C. (82°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 9) Kohlenw. C. (82°) mit C_8H_{16} = Kohlenw. A. (28°); 10) $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108°) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep.

-2^0; 11) Toluol (108^0) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14^0); 12) Toluol (108^0) mit Kohlenw. A. (28^0); 13) $C_{14}H_{16}$ = Kohlenwasserstoff D. (100^0) mit C_8H_{16} (-2^0); 14) Kohlenw. D. (100^0) mit Caoutchen (14^0); 15) Kohlenw. D. (100^0) mit C_8H_{16} = Kohlenw. A. (28^0); 16) $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141^0) mit C_8H_{16} vom Siedep. (-2^0); 17) Cinnamin (141^0) mit Caoutchen (14^0); 18) Cinnamin (141^0) mit Kohlenw. A. (28^0); 19) $C_{20}H_{16}$ = Naphthalin (215^0) mit dem Kohlenw. C_8H_{16} vom Siedep. -2^0; 20) Naphthalin (215^0) mit Caoutchen (14^0); 21) Naphthalin (215^0) mit Kohlenw. A. (28^0); 22) $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58^0) mit $C_{10}H_{16}$ = Kohlenw. B. (50^0); 23) $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82^0) mit $C_{10}H_{16}$ = Kohlenw. B. (50^0); 24) $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108^0) mit Kohlenw. B. (50^0); 25) $C_{14}H_{16}$ = Kohlenw. D. (100^0) mit Kohlenw. B. (50^0); 26) $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141^0) mit Kohlenw. B. (50^0); 27) $C_{20}H_{16}$ = Naphthalin (215^0) mit Kohlenw. B. (50^0); 28) $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58); 29) Toluol (108^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82^0); 30) $C_{14}H_{16}$ = Kohlenw. D. (100^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58^0); 31) Kohlenw. D. (100^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82^0); 32) $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58^0); 33) Cinnamin (141^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Kohlenwasserstoff C. (82^0); 34) $C_{20}H_{16}$ = Naphthalin (215^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Mesitylen (58^0); 35) Naphthalin (215^0) mit $C_{12}H_{16}$ = Kohlenw. C. (82^0); 36) $C_{12}H_{20}$ = Naphtha (85^0) mit $C_{10}H_{20}$ = Paramilen (39^0); 37) $C_{18}H_{24}$ = Cumol (147^0) mit $C_{12}H_{24}$ = Oleën (55^0); 38) $C_{28}H_{24}$ = Stilben (292^0) mit Oleën (55^0); 39) $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141^0) mit $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108^0); 40) Cinnamin (141^0) mit $C_{14}H_{16}$ = Kohlenw. D. (100^0); 41) $C_{20}H_{16}$ = Naphthalin (215^0) mit $C_{14}H_{16}$ = Toluol (108^0); 42) Naphthalin (215^0) mit $C_{14}H_{16}$ = Kohlenw. D. (100^0); 43) Naphthalin (215^0) mit $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141^0); 44) $C_{18}H_{32}$ = Campholen (135^0) mit $C_{16}H_{32}$ = Elaën (112^0); 45) $C_{20}H_{32}$ = Peucyl (135^0) mit Elaën (112^0); 46) $C_{20}H_{32}$ = Dadyl (143^0) mit Elaën (112); 47) $C_{20}H_{32}$ = Terpentinöl (157^0) mit Elaën (112^0); 48)

$C_{20}H_{32}$ = Caoutchin (169°) mit Elaën (112°); 49) $C_{20}H_{32}$ = Pomeranzenöl (180°) mit Elaën (112°); 50) $C_{20}H_{36}$ = Menthen (163°) mit $C_{16}H_{36}$ = Valyl (108°); 51) $C_{28}H_{24}$ = Stilben (292°) mit $C_{18}H_{24}$ = Cumol (147°); 52) $C_{20}H_{32}$ Peucyl (135°) mit $C_{18}H_{32}$ = Campholen (135°); 53) $C_{20}H_{32}$ = Dadyl (143°) mit Campholen (135°); 54) $C_{20}H_{32}$ = Terpentinöl (157°) mit Campholen (135°); 55) $C_{20}H_{32}$ = Caoutchin (169°) mit Campholen (135°); 56) $C_{20}H_{32}$ = Pomeranzenöl (180°) mit Campholen (135°).

Die Summe aller Siedepunktsdifferenzen in diesen sämmtlichen zahlreichen Combinationen ist $= 6021$, die Summe aller x ist 202; der wahrscheinlichste Einfluſs von C_2 oder x ist daher $= \frac{6021}{202} = 29°,82$; dieſs stimmt genügend mit dem früher erhaltenen Werthe 28° bis 29° überein. Es bestätigt sich also auch auf directem Wege die Gleichheit des Einflusses des Kohlenstoffs und Sauerstoffs.

Ich muſs hier jedoch noch auf einen eigenthümlichen Umstand aufmerksam machen. Sucht man den Einfluſs von C^2 nur aus den 17 Combinationen der Kohlenwasserstoffoxyde, so erhält man $64\,x = 1766$, also $x = 27°,59$. Sucht man diesen Einfluſs jedoch nur aus den 56 Combinationen der Kohlenwasserstoffe, so erhält man $138\,x = 4255$, also $x = 30°,83$. Diese Durchschnittswerthe, obwohl aus einer groſsen Anzahl von Combinationen abgeleitet, stimmen weniger gut überein, als alle früheren. Es ist möglich, daſs hier nichts weiter zu Grunde liegt, als die zufällige Eigenthümlichkeit der gerade bekannten Substanzen; es ist aber auch möglich, daſs irgend eine in der Natur begründete Eigenthümlichkeit sich hierin ausspricht; deshalb glaubte ich auf diese Thatsache aufmerksam machen zu müssen; aber auch zur Rechtfertigung meiner früheren Methode; denn gerade der Umstand, daſs bei den Kohlenwasserstoffen, welche die zahlreichsten Combinationen geben, der Durchschnittswerth für C_2 sich zu 31° ergiebt, war es, der mich in Hinsicht der Ableitung des Einflusses von C_2 zu 31° aus den Complexionen C_2O_2 und C_2O_4 sehr sicher machen muſste; zu vergleichen Bd. 67 dies. Ann. S. 47 und 48.

§. 10.

Es ist zunächst von Wichtigkeit, den Fundamentalwerth 28° bis 29° möglichst genau festzustellen. Ich habe vielfach erwogen, ob nicht die Hülfsmittel der Mathematik gestatten, aus der Gesammtheit aller angeführten Relationen für diese Fundamentalgröfse eine Annäherung zu finden, welche mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe, als das directe arithmetische Mittel der für dieselbe erhaltenen Werthe. Könnte man auch versuchen, den Siedepunkten der einzelnen Substanzen einen verschiedenen Werth beizulegen, je nachdem mehrere näher oder weniger übereinstimmende Beobachtungen vorliegen, so sind doch alle einzelnen Zahlenwerthe aus dem Vergleich *zweier* Substanzen entstanden, so dafs ein richtig bekannter Siedepunkt der einen mit einem fehlerhaft bekannten der anderen möglicherweise eine weniger richtige Differenz geben kann, als wenn beide Siedepunkte etwas fehlerhaft wären; überhaupt aber rühren die Schwankungen über und unter den wahren Werth ohne Zweifel in höherem Maafse davon her, dafs die Substanzen nicht streng analog sind, als von einer ungenauen Bestimmung ihrer Siedepunkte selbst. Da nun über diese in der Natur begründeten Abweichungen von einer strengen Analogie für die einzelnen Substanzenpaare nicht voraus zu bestimmen ist, so scheint mir jeder Versuch, den einzelnen Werthen von dieser Seite her ein verschiedenes Gewicht beizulegen, ein verfehltes Unternehmen. Ich habe schon erwähnt, dafs die zu vorstehenden Vergleichen benutzten Substanzen im Allgemeinen nur um wenig, höchstens um 30°, auf oder ab um die normalen theoretischen Siedepunkte schwanken, nicht etwa nur in Folge von Beobachtungsfehlern, sondern es sind solche Schwankungen in der Natur begründet. Hieraus folgt aber, dafs die einzelnen aus den verschiedenen Combinationen sich ergebenden Zahlenwerthe im Allgemeinen eine geringere Abweichung vom Normalwerthe 28° bis 29° erwarten lassen, wenn sie durch Division mit einem gröfseren Nenner erhalten werden, weil dann auch sowohl die in der Natur begründete

Schwankung als der etwaige Beobachtungsfehler mit diesem Nenner dividirt werden. Wenn sich z. B. zwei Verbindungen um C_{12} unterscheiden, so wird der Werth für C_2 aus der Siedepunktsdifferenz beider Verbindungen durch Division mit 6 erhalten; es ist daher im Allgemeinen zu erwarten, dafs auch sowohl die natürliche Schwankung als der Beobachtungsfehler nur $\frac{1}{6}$ von derjenigen werde, welche zu erwarten ist, wenn sich zwei Verbindungen unmittelbar um C_2 unterscheiden. Diese Betrachtung mufste Anlafs werden, den durch Division mit einem gröfseren Nenner erhaltenen einzelnen Zahlenwerthen ein gröfseres Gewicht beizulegen, und denselben einen verhältnifsmäfsig gröfseren Einflufs auf den zu ermittelnden wahrscheinlichsten Werth zu geben. Ich habe daher die wahrscheinlichsten Werthe stets in der Weise berechnet, dafs ich alle Siedepunktsdifferenzen summirte, und durch die Zahl dividirte, welche angiebt, für wie vielmal die Differenz O_2 oder C_2 u. s. w. in der Zusammensetzung dieser Summe erhalten wurde. Ich verkenne dabei indefs nicht, dafs von anderer Seite ein Bedenken gegen diese Art der Ermittelung der wahrscheinlichsten Werthe erhoben werden kann. Je gröfser nämlich jener Nenner wird, mit welchem man die Siedepunktsdifferenz zweier Substanzen zu dividiren hatte, um sie auf die Einheit der in Frage stehenden Complexion, z. B. O_2 oder C_2 zu beziehen, desto gröfser wird auch der wahrscheinliche Beobachtungsfehler, der mit hohen Siedepunkten nothwendig zunimmt; und sein wahrscheinlicher Einflufs auf die Siedepunktsdifferenz zweier Substanzen wird um so gröfser, je weiter die Siedepunkte dieser Substanzen auseinanderliegen. Da dieses Bedenken sich jedoch nur auf die von den Beobachtungsfehlern herrührenden, nicht auf die in der Natur begründeten Schwankungen bezieht, und diese letzteren jedenfalls im Allgemeinen von überwiegender Gröfse sind, so habe ich jenen Bedenken keinen Raum gegeben. Uebrigens erhält man auch keine *wesentlich* abweichenden Resultate, wenn man in jedem Paragraphen die Siedepunktsdifferenz je eines Paares auf die Einheit der betreffenden

Complexion zurückführt, und das arithmetische Mittel aller so sich ergebenden Zahlenwerthe nimmt.

Soviel zur Rechtfertigung der Art und Weise, wie ich die wahrscheinlichsten Werthe in den einzelnen Paragraphen berechnet habe.

Um nun aus der Gesammtheit der mitgetheilten Relationen die Fundamentalgröſse 28° bis 29° genauer festzustellen, wird man zu bedenken haben, daſs in den Paragraphen 4 bis 9 sich sechs verschiedene, aber nahe übereinstimmende Werthe für dieselben ergeben haben. Legt man, da jeder dieser Werthe durch eine eigenthümliche Relation gefunden wurde, jedem derselben das gleiche Gewicht bei, und nennt man den Werth dieser Fundamentalgröſse x, so hat man:

Aus	§. 4	für x	den Werth	$= 28°,28$
-	§. 5	- -	-	$= 28°,83$
-	§. 6	- -	-	$= 28°,26$
-	§. 7	- -	-	$= 28°,94$
-	§. 8	- -	-	$= 28°,94$
-	§. 9	- -	-	$= 28°,82$

Hiernach ist $6x = 173{,}06$, folglich $x = 28°{,}84$.

Würde man vorziehen, den wahrscheinlichsten Werth dieser Fundamentalgröſse aus allen Paragraphen zusammen auf dieselbe Weise zu suchen, wie in jedem einzelnen Paragraphen, indem man die Summe sämmtlicher Siedepunktsdifferenzen aller in den 6 genannten Paragraphen vorkommenden Combinationen durch die Summe aller zugehörigen x dividirt, so würde man erhalten:

Aus	§. 4	für $46x$	den Werth	1301
-	§. 5	- $35x$	- -	1009
-	§. 6	- $27x$	- -	763
-	§. 7	- $80x$	- -	2315
-	§. 8	- $33x$	- -	955
-	§. 9	- $202x$	- -	6021

Also für $423x$ den Werth 12364, oder für x den Werth 29°,23.

Dieser Werth differirt merklich, um 0°,4 von dem vorhergehenden. Man sieht jedoch sogleich, dafs man bei dem letzteren Werthe den Combinationen der Kohlenwasserstoffe nach C_2, weil sie weitaus die zahlreichsten sind, einen ganz überwiegenden Einflufs einräumt. Ich halte diefs nicht für gerechtfertigt, und glaube nicht, dafs der auf die erste Art abgeleitete Fundamentalwerth $x = 28°,84$ auf mehr als 0°,4 genau ist. Ich bleibe bei demselben stehen, und werde statt desselben in runder Zahl 28°,8 annehmen.

§. 11.

Zur Ermittelung des Einflufses des Wasserstoffes wird man am sichersten den indirecten Weg einschlagen. Ich darf nur an die zahlreichen Relationen von Substanzen, welche sich um die Elemente des Formyls $= C_4H_4$ und für jedes C_4H_4 um 49° bis 51° in ihrer Siedhitze unterscheiden, welche ich schon in meiner Schrift „die Siedhitze u. s. w.“, und in Bd. 64 dies. Ann. S. 372 und 373 bekannt gemacht habe. Vergleicht man nun, wie in den vorausgehenden Paragraphen, *alle* Kohlenwasserstoffe, *alle* Aetherarten und *alle* Säuren miteinander, welche sich nur um $n \times C_4H_4$ in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, so findet man die nachfolgenden Combinationen:

1) $C_{12}H_{20}$ = Naphtha (85°) mit C_8H_{10} = Kohlenw. vom Siedep. — 2°; 2) Naphtha (85°) mit C_0H_{10} = Caoutchen (14°); 3) Naphtha (85°) mit C_6H_{16} = Kohlenwasserstoff A. (28°); 4) $C_{20}H_{20}$ = Cymol (173°) mit C_0H_{16} = Kohlenw. vom Siedep. — 2°; 5) Cymol (173°) mit C_8H_{16} = Caoutchen (14°); 6) Cymol (173°) mit C_0H_{16} = Kohlenw. A. (28°); 7) $C_{16}H_{16}$ = Cinnamin (141°) mit $C_{12}H_{12}$ = Benzin (83°); 8) $C_{20}H_{20}$ = Cymol (173°) mit $C_{12}H_{20}$ = Naphtha (85°); 9) $C_{20}H_{32}$ = Peucyl (135°) mit $C_{12}H_{24}$ = Oleën (55°); 10) $C_{20}H_{32}$ = Dadyl (143°) mit Oleën (55°); 11) $C_{20}H_{32}$ = Terpentinöl (157°) mit Oleën (55°); 12) $C_{20}H_{32}$ = Caoutchin (169°) mit Oleën (55°); 13) $C_{20}H_{32}$ = Pomeranzenöl (180°) mit Oleën (55°); 14) $C_{20}H_{36}$ = Menthen (163°) mit $C_{16}H_{32}$ = Elaën (112°); 15) $C_{20}H_{40}$ =

Amilen (160°) mit $C_{16}H_{36}$ = Valyl (108°); 16) $C_{28}H_{24}$ = Stilben (292°) mit $C_{20}H_{16}$ = Naphthalin (215°); 17) $C_{20}H_{24}O_4$ = Toluyläther (228°) mit $C_4H_8O_4$ = Ameisenholzäther (34°); 18) $C_{24}H_{32}O_4$ = Benzoëamyläther (253°) mit $C_8H_{16}O_4$ = Essigäther (74°); 19) $C_{16}H_{24}O_8$ = Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{20}O_8$ = Oxaläther (185°); 20) Aconitäther (236°) mit $C_{12}H_{20}O_8$ = Bernsteinholzäther (198°); 21) $C_{20}H_{20}O_4$ = Zimmtholzäther (241°) mit $C_{16}H_{16}O_4$ = Benzoëholzäther (198°); 22) $C_{22}H_{24}O_4$ = Zimmtäther (261°) mit $C_{18}H_{20}O_4$ = Benzoëäther (209°); 23) $C_{10}H_{16}O_4$ = Angelicasäure (190°) mit $C_6H_{12}O_4$ = Metacetonsäure (139°); 24) $C_{18}H_{16}O_4$ = Zimmtsäure (290°) mit $C_{14}H_{12}O_4$ = Benzoësäure (239°).

Die Summe der Siedepunktsdifferenzen ist hier = 2187. Die Summe der x ist 43; es ergiebt sich also als wahrscheinlichster Werth für den Einflufs von C_4H_4 oder $x = \frac{2187}{43} = 50^{\circ},86$.

Für C_2 war gefunden 28°,8, für C_4 also 57°,6. Nimmt man für H_4 eine Erniedrigung des Siedepunkts um $\frac{28,8}{4} = 7^{\circ},2$ an, so berechnet sich der Einflufs von $C_4H_4 = 57,6 - 7,2 = 50^{\circ},4$, also ganz so, wie er oben gefunden wurde. Es zeigt sich somit, dafs der Einflufs des Wasserstoffs ein *erniedrigender* ist, und dafs derselbe ebenfalls zu dem Einflusse des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in einfachem Verhältnifs steht.

§. 12.

Der aus der Complexion C_4H_4 soeben ermittelte Einflufs des Wasserstoffs wird am sichersten zu controliren seyn durch den Einflufs der Complexion C_2H_4. Zur Ermittelung dieses Einflusses hat man sehr zahlreiche Relationen analoger Substanzen. Hier mufs ich aber erinnern an eine Wahrnehmung, die ich bereits im §. 34 meiner Schrift „die Siedhitze etc." und wiederholt in diesen Annalen, besonders Bd. 64, S. 97 u. folg. und S. 395, hauptsächlich aber Bd. 67, S. 69 bis 75 ausführlich besprochen habe, wohin ich deshalb hier ausdrücklich verweisen mufs.

Sie steht im Zusammenhang mit der Frage, ob metamere chemisch verschiedene Substanzen *gleiche* Siedepunkte haben können? Ich habe diese Frage dahin beantwortet, wenn ich auch die *Möglichkeit* an sich nicht geradezu bestreiten will, dafs doch die wirkliche Gleichheit der Siedepunkte metamerer Substanzen bis jetzt noch für keinen Fall aufser Zweifel gesetzt ist. Neuere Beobachtungen, zum Theil in der Absicht angestellt, diese Frage zu entscheiden, haben die wirkliche Gleichheit der Siedepunkte einiger metamerer Substanzen gleichwohl auch jetzt noch nicht aufser Zweifel gesetzt. Die mit dieser Frage direct zusammenhängende Thatsache, die ich wahrgenommen habe, ist aber: dafs die für C_2H_4 sich ergebende Siedepunktsdifferenz der Säuren, die sich um $n \times C_2H_4$ unterscheiden, und der zusammengesetzten Aetherarten, deren *Säuren* sich um $n \times C_2H_4$ unterscheiden, sowohl wenn man die Durchschnittswerthe, als wenn man die Gränzwerthe vergleicht, beträchtlich gröfser ist, als die entsprechende Siedepunktsdifferenz für C_2H_4, wenn man Aetherarten vergleicht, deren Säuren identisch sind, welche sich aber in ihrer *Basis* um $n \times C_2H_4$ unterscheiden. Wie oft diese Wahrnehmung auch grundlos bestritten worden ist, und noch bestritten werden mag, sie bleibt dennoch richtig und von fundamentaler Bedeutung.

Es mufs daher der Einflufs von C_2H_4 für die Säurereihe und für die Basenreihe besonders aufgesucht werden, und mindestens kann man nicht *dadurch* auf Irrwege kommen, dafs man diese Unterscheidung macht, wohl aber sich dadurch vor einem Irrthum schützen. Die Beobachtungen sind nun gerade für die Aufsuchung dieses Werthes so zahlreich, dafs man sich wohl auf die Benutzung der am sichersten als analog erkannten Substanzen beschränken kann. Als solche sind allgemein anerkannt die Säuren von der Reihe $C_{2n}H_{4n}O_4$, wenn n eine ganze Zahl bedeutet, und die Verbindungen dieser Säuren mit den bekannten drei Aetherbasen. Die hier miteinander zu vergleichenden Substanzen sind daher:

1) Die Säuren: Ameisensäure (101°), Essigsäure (118°),

Metacetonsäure (139°), Valeriansäure (175°), Capronsäure (206°) und Caprylsäure (238°); 2) die Methylätherarten: Ameisenholzäther (34°), Essigholzäther (57°), Butterholzäther (100°), Valerianholzäther (115°) und Capronholzäther (150°); 3) die Aethylätherarten: Ameisenäther (55°), Essigäther (74°), Butteräther (113°), Valerianäther (116°), Capronäther (162°), und Capryläther (214°); 4) die Amylätherarten: Ameisenamyläther (116°), Essigamyläther (129) und Valerianamyläther (196°).

Ich habe wohl nicht nöthig, die betreffende Rechnung, die Jeder leicht wiederholen kann, hier speciell darzulegen. Es ergeben sich 43 Combinationen; die Summe aller Siedepunktsdifferenzen $= 3049$, die Summe der $x = 143$, folglich der wahrscheinlichste Einflufs von C_2H_4 oder $x = \frac{3049}{143} = 21°,32$.

Sollte Jemand vorziehen, allen einzelnen, durch Division sich ergebenden, Zahlenwerthen für C_2H_4 gleiche Bedeutung beizulegen, so würde er als wahrscheinlichsten Werth für den Einflufs von C_2H_4 die Zahl 21°,34, also nahe dieselbe Zahl erhalten.

Wir haben oben als wahrscheinlichsten Werth für C_2 die Zahl 28°,8 erhalten. Nimmt man an, dafs H_4 den Siedepunkt um $\frac{28{,}8}{4} = 7°{,}2$ erniedrige, so berechnet sich für C_2H_4 der Einflufs $28{,}8 - 7{,}2 = 21°{,}6$, also so, wie er gefunden wurde. Sowohl aus der Complexion C_4H_4, als aus der Complexion C_2H_4 leitet sich also für H_4 ein erniedrigender Einflufs auf den Siedepunkt ab, der $= \frac{28{,}8}{4} = 7{,}2$ ist, also zu dem früher ermittelten Fundamentalwerth in einfachem Verhältnisse steht.

Ohne Ausnahme stellt sich das merkwürdige, und in seinen Folgen wichtige Gesetz heraus, *dafs die Siedepunktseinflüsse der Elemente in einfachen Verhältnissen stehen.*

§. 13.

Vergleicht man nun auf ähnliche Weise *alle* entsprechenden Methyl- und Aethylarten, sofern sie den Kohlen-

wasserstoffoxyden angehören, und sich nur um $1 \times C_2H_4$ in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, — denn die Chlorüre und Sulfüre des Aethyls und Methyls, die oxalsauren und bernsteinsauren Verbindungen derselben, scheinen, wie ich schon Bd. 64, S. 100 bis 103 dies. Ann. hervorgehoben habe, anderen Ordnungen anzugehören, — vergleicht man also: Ameisenäther (55°) und Ameisenholzäther (34°), Essigäther (74°) und Essigholzäther (57°), Butteräther (100°), und Butterholzäther (100°), Valerianäther (133°) und Valerianholzäther (115°), Capronäther (162°) und Capronholzäther (150°), Benzoëäther (209°) und Benzoëholzäther (199°), Salicyläther (225°) und Salicylholzäther (223°), Zimmtäther (261°) und Zimmtholzäther (241°); und die entsprechenden Alkohole, nämlich: Weinalkohol (78°) und Holzgeist (65°); — so erhält man im Mittel die Siedepunktsdifferenz 14°,00. Man sieht auf den ersten Blick, dafs diefs nahe genau die Hälfte ist von dem Fundamentalwerth 28°,8. Man kann sich dadurch veranlafst finden, für H_4 in gewissen Verbindungsreihen auch einen Einflufs = — 14°,4 anzunehmen; oder doch für die Complexion C_2H_4 die entsprechende Siedepunktsdifferenz 14,4 anzuerkennen; sie ist für die Siedepunktsdifferenz der Aethyl- und Methyl-Aetherarten nach Mafsgabe der jetzt vorliegenden Beobachtungen der wahrscheinlichste Durchschnittswerth; gleich wohl glaube ich, dafs dieser Durchschnittswerth kein grofses Vertrauen verdient, da er nur aus 9 Relationen, welche nicht sehr gut übereinstimmen, abgeleitet ist.

Vergleicht man ebenso die Methyl- und Amylverbindungen, welche sich in der Basis um $4 \times C_2H_4$ unterscheiden, also: Fuselöl (132°) und Holzgeist (65°), Ameisenamyläther (116°) und Ameisenholzäther (34°), Essigamyläther (129°) und Essigholzäther (57°), Valerianamyläther (196°) und Valerianholzäther (115°), so erhält man im Mittel die Siedepunktsdifferenz 71°,20.

Da die Siedepunktseinflüsse, wie aus dem früheren hervorgeht, in einfachen Verhältnissen stehen, so ist dieser **Zahlenwerth wahrscheinlich $\frac{5}{2}$mal der oben abgeleitete Fun-**

damentalwerth, d. i. $\frac{5}{2} \times 28{,}8 = 72^{0}{,}0$, womit das obige Mittel genügend übereinstimmt. Die wahrscheinlichste Siedepunktsdifferenz der entsprechenden Methyl- und Amylätherarten wäre hiernach $= 72^{0}{,}0$, was auf C_2H_4 ausgeschlagen den Werth $\frac{72{,}0}{4} = 18^{0}{,}0$ giebt. Allein ich weifs nicht, ob man *berechtigt* ist, diese Siedepunktsdifferenz auf jedes C_2H_4 gleichmäfsig zu vertheilen; und selbst wenn dazu ein Rechtfertigungsgrund vorläge, so wäre es nicht rathsam, sich nach dem jetzigen Stande der Beobachtungen auf derartige Untersuchungen weiter einzulassen, weil man mit der Annahme von Siedepunktseinflüssen, welche nur um $\frac{1}{8}$ der Fundamentalgröfse $28^{0}{,}8$ differiren, also um $3^{0}{,}6$, theoretischen Annahmen Raum geben würde, die kaum um mehr sich unterscheiden, als verschiedene Angaben der Siedepunkte der am besten und mit den übereinstimmendsten Resultaten untersuchten Substanzen. Ich mufste auf diese Verhältnisse hier jedoch aufmerksam machen, um deutlich werden zu lassen, weshalb ich es nicht für statthaft halte, den mittleren Einflufs von C_2H_4 in den Basen aller Aetherarten ebenso zu suchen, wie ich ihn in den Säuren gesucht habe. Die betreffenden Säuren scheinen nämlich mit Ausnahme der Valeriansäure wirklich einer Reihe anzugehören, in welcher der Siedepunkt für jedes C_2H_4 um $21^{0}{,}6$ wächst. Die Amylätherarten gehören aber gerade der Ordnung der Valeriansäure an, und sind deshalb nicht geeignet, einen brauchbaren Durchschnittswerth für den Einflufs von C_2H_4 herauszustellen.

Ich habe nun nur noch zu erwähnen, dafs ich die hier berührten Relationen schon früher richtig erkannt habe. Ich habe schon im §. 34 meiner Schrift „Die Siedhitze etc.“ den normalen Einflufs von C_2H_4 zu 21^{0} ermittelt, und denselben, da diese Zahl mehrfach bestritten wurde, und 19^{0} seyn sollte, wiederdolt und namentlich Bd. 67 dieser Ann. S. 69 bis 73 ausführlich gerechtfertigt; S. 73 und 74 daselbst habe ich auch die wahrscheinliche Siedepunktsdifferenz der entsprechenden Methyl- und Aethyl-Aetherar-

ten schon ebenso wie oben zu 14° ermittelt. In all diesen Beziehungen mufs ich, um hier kürzer seyn zu können, auf die angeführten Stellen verweisen.

§. 14.

Es sind nun die normalen Einflüsse der Elemente annähernd gefunden, und zwar für O_2 und C_2 zu 28°,8, für H_4 zu — 7°,2.

Ich hatte früher erhalten für O_2 den Werth 29°,5, für C_2 den Werth 31°, und für H_4 den Werth — 10°. So wesentlich nun auch die Unterschiede dieser Werthe für C_2 und namentlich H_4 an sich selbst betrachtet sind, so hat diefs doch keinen erheblichen Einflufs auf die practische Anwendung dieser Zahlen; denn für Sauerstoff war sehr nahe der richtige Werth angenommen, und die Complexionen von Kohlenstoff und Wasserstoff, auf welche sich fast alle Verbindungen zurückführen lassen, nämlich C_2H_4 und C_4H_4 berechnen sich mit beiden Annahmen sehr nahe gleich; nämlich C_2H_4 mit den jetzt verbesserten Werthen zu 21°,6, mit den früheren zu 21°; C_4H_4 mit den verbesserten Werthen zu 50°,4, mit den früheren zu 52°. Man sieht sonach leicht ein, dafs der theoretische Ausdruck für den Siedepunkt der Verbindungen mit den früheren Zahlenwerthen die Beobachtungen mit wenigen Ausnahmen fast ebenso treu wiedergeben wird, als diefs mit den verbesserten Werthen der Fall ist. Diese grofse *Brauchbarkeit* der früher ermittelten Zahlenwerthe mag es entschuldigen, wenn ich ihrer bestimmten Feststellungen in meinen früheren Abhandlungen vielleicht in Einer Beziehung ein etwas zu grofses Vertrauen geschenkt haben sollte. Es wird jetzt begreiflich seyn, dafs mit ungenauen Werthen für die Einflüsse des Kohlenstoffes, wenn man sie für sich getrennt betrachtet, doch brauchbare Werthe für die Siedepunkte der meisten Verbindungsreihen berechnet, und die Thatsache, dafs die verschiedenen Einflüsse des Sauerstoffs in verschiedenen Verbindungsreihen in einfachen Verhältnissen stehen, ganz richtig wahrgenommen werden konnte.

An dieser Stelle ist auch zu rechtfertigen, dafs ich von vornherein diejenigen Substanzen von der Benutzung ausgeschlossen habe, welche sich um mehr als 30° von dem früheren theoretischen Werth des Siedepunkts unterscheiden.

§. 15.

Die Constante, mit welcher bei den früheren Werthen für den Einflufs der Elemente der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe und Aetherarten durchschnittlich zu berechnen war, hatte den Werth — 69° bis — 70°. Man ersieht aus §. 14, dafs sie bei Anwendung der verbesserten Einflüsse der Elemente nahe den gleichen Werth behalten wird. Wüfste man für jede Verbindungsreihe, welches Element, und in welcher Weise es einen veränderten Einflufs auf die Siedepunkte habe, so wäre die Constante für alle Verbindungsreihen dieselbe. So lange man jedoch darüber nicht entscheiden kann, oder so lange man es unbestimmt lassen will, ob man überhaupt den Einflüssen der Elemente oder nur der Constante selbst für verschiedene Verbindungsreihen verschiedene Werthe beilegen dürfe, wird diese Constante für verschiedene Gruppen verschiedene Werthe annehmen. Man kann, wie ich diefs auch Bd. 67 dies. Annal. practisch gethan habe, die am häufigsten vorkommende Constante $= C$ ein für allemal anwenden, und für besonders charakterisirte Verbindungsreihen nur die *Veränderung* dieser Constante, oder ΔC hervorheben; oder man kann auch der Constante C selbst verschiedene Werthe beilegen. Ich ziehe das erstere vor, um so mehr, als die Constante C selbst zu den Einflüssen der Elemente nicht in einfachem Verhältnifse steht, da ihr Werth ganz und gar von der durchaus willkührlich angenommenen Thermometerscale und ihrem willkührlichen Nullpunkte abhängt, während nach dem Vorausgehenden, wie man leicht sieht, die *Veränderungen* der Constante, oder die verschiedenen Werthe von ΔC, nicht nur unter sich, sondern nothwendig auch zu den Einflüssen der Elemente in einfachen Verhältnissen stehen müssen. Die im §. 2 erwähnte Vermuthung

Kopp's, dafs die Werthe der Constante selbst zu diesen Einflüssen in einfachen Verhältnissen stehen, ist mit einer willkührlichen Annahme der Thermometerscala mathematisch unverträglich.

Bezeichnet nun in einer Verbindung *c* die Anzahl der Kohlenstoffatome, *o* die Anzahl der Sauerstoffatome, und *h* die Anzahl der Wasserstoffatome, wenn das Aequivalent der Verbindung so angenommen ist, dafs es in Gasform vier einfache Atomvolume einnimmt, so ist die theoretische Formel für den Siedepunkt jeder Verbindungsreihe $28{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} + C + \Delta C$, und in dieser Formel ist ΔC stets ein einfaches Multiplum oder Submultiplum von $28^\circ{,}8$; der Werth von C aber wird so angenommen, dafs ΔC für möglichst viele Verbindungsreihen $= 0$ wird.

Der Werth von C kann im Verhältnifs zu dem Fundamentalwerthe $28^\circ{,}8$ eine absolute Bestimmung erhalten. Der Siedepunkt des Wassers ist nämlich, weil derselbe unserer Thermometerscale zum Fundament dient, als absolut genau $= 100^\circ{,}00$ zu betrachten. Setzt man vorläufig $C + \Delta C = C'$, so ist für Wasser $= H_4O_2$ der theoretische Siedepunkt $= 28^\circ{,}8 - 7^\circ{,}2 + C' = 100^\circ$, also $C' = 78^\circ{,}4$. Dieser Werth von C' mufs noch zerlegt werden in $C + \Delta C$, wo ΔC ein genaues Multiplum oder Submultiplum von $28^\circ{,}8$ ist. Um hiezu zu gelangen, hat man eine gut beobachtete Substanz zu wählen, für welche $\Delta C = 0$ seyn soll, z. B. den Aether $= C_8H_{20}O_2$, dessen Siedepunkt Pierre z. B. zu $35^\circ{,}5$ bestimmt hat. Berechnet man den theoretischen Siedepunkt des Aethers, so hat man $28{,}8 \times \frac{8+2}{2} - 7{,}2 \times \frac{20}{4} + C = 35^\circ{,}5$, und hieraus $C = -72^\circ{,}5$.

Man sieht sogleich, dafs die Constante der Zahl $72{,}0 = \frac{5}{2} \times 28{,}8$ nahe liegt; die genaue Feststellung ergiebt sich, wie folgt: Für Aether mufs man $72^\circ{,}5$ abziehen, für Wasser $78^\circ{,}4$ addiren, um den beobachteten Siedepunkt zu erhalten; Der *Unterschied* der Constante für Wasser und Aether, oder

oder ΔC für Wasser ist daher nach der Beobachtung $= 72{,}5 + 78{,}4 = 150{,}9$; da dieser Unterschied nun theoretisch ein Multiplum von $7°{,}2$ seyn mufs, so wird man ihn genau bestimmen zu $-151°{,}2 = 21 \times 7°{,}2$. Nun ist aber für Wasser $C' = C + \Delta C = 78°{,}4$; ΔC ist gefunden $= 151°{,}2$, folglich ist $C = -72°{,}8$. Die Constante für Aether und die mit ihm in eine Reihe gehörigen Substanzen ist also bestimmt zu $-72°{,}8$, und differirt nothwendig um $0°{,}8$ von einem reinen Multiplum der Siedepunktseinflüsse der Elemente, wenn für dieselben der Fundamentalwerth $28°{,}8$ angenommen wird.

Die allgemeine theoretische Formel zur Berechnung der Siedepunkte ist nun

$$28°{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7°{,}2 \times \frac{h}{4} - 72°{,}8 + \Delta C = S$$

wenn S den Siedepunkt bezeichnet. Die relative Flüchtigkeit einer Substanz ist um so geringer, je gröfser der positive Werth von ΔC ist. Für die Mehrzahl der Verbindungsreihen ist $\Delta C = 0$ oder doch ein kleiner Werth; für Wasser gröfser, als für alle Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde.

§. 16.

Man kann die Thatsache, dafs die Siedepunktseinflüsse der Elemente in einfachen Verhältnissen stehen, noch auf andere Weise direct prüfen. Wenn sie wahr ist, so müssen nämlich auch die *unmittelbaren* Siedepunktsdifferenzen je zweier Substanzen zu diesen Einflüssen in einfachen Verhältnissen stehen, und directe Multipla der Zahl $7°{,}2$ seyn. Man kann diese Consequenz natürlich nur prüfen an solchen Substanzen, deren Siedepunkte sehr genau bekannt sind. Als solche Substanzen sind z. B. anzusehen: das Wasser, dessen Siedepunkt absolut richtig ist; der Alkohol, dessen Siedepunkt von 4 Beobachtern übereinstimmend nahe zu 78°, im Mittel zu $78°{,}2$ bestimmt worden ist; nur Yelin fand $77°{,}3$, Dumas und Boullay $76°{,}0$; und der Aether, dessen Siedepunkt von 5 Beobach-

tern stets nahe zu 35°, im Mittel zu 35°,2 beobachtet wurde.

1. { Nun hat man für Wasser den Siedepunkt 100°,0
   - Alkohol - - 78°,2
   Die Differenz ist = 21°,8 d. i. nahe genau 3×7°,2 = 21°,6.

2. { Für Wasser hat man den Siedepunkt 100°,0
   - Aether - - - - 35°,2
   Die Differenz ist = 64°,8 d. i. genau 9×7°,2 = 64°,8.

3. { Für Alkohol hat man den Siedepunkt 78°,2
   - Aether - - - - 35°,2
   Die Differenz ist = 43°,0 d. i. nahe genau 6×7°,2 = 43°,2.

Für diese Substanzen, deren Siedepunkte unzweifelhaft richtig bekannt sind, bestätigt sich also das Gesetz vollkommen. Es giebt indefs einige Substanzen, deren Siedepunkte man ebenfalls für richtig bestimmt halten sollte, und bei welchen doch noch etwas Anderes in Betracht zu kommen scheint. So ist z. B. der Siedepunkt des Essigäthers von 4 Beobachtern übereinstimmend nahe zu 74°, im Mittel zu 74°,3 gefunden worden; nur Thénard fand 71°. Ebenso ist der Siedepunkt des Fuselöls von 5 Beobachtern stets nahe zu 132° beobachtet worden, im Mittel zu 131°,8, nur Rieckher giebt 34° an. Vergleicht man Fuselöl und Essigäther, so hat man:

Für Fuselöl 131°,8
- Essigäther 74°,3

Die Differenz ist = 57°,5, d. i. genau 8×7°,2 = 57°,6 also in völliger Uebereinstimmung mit dem Gesetz. Vergleicht man aber die beiden genannten Substanzen mit den drei vorhin bezeichneten, mit Wasser, Aether und Alkohol, so sind die Differenzen stets um 3° bis 4° von einem Multiplum von 7°,2 verschieden. Man hat z. B.

Für Wasser 100°,0
- Fuselöl 131°,8

Die Differenz ist = 31°,8, d. i. 28°,8 + 3°,0.

Für Wasser $100^{\circ},0$
- Essigäther $74^{\circ},3$
Die Differenz ist $= 25^{\circ},7$, d. i. $28^{\circ},8 - 3^{\circ},1$.

Die gleiche Wahrnehmung läfst sich noch mehrfach auch bei anderen sorgfältig bestimmten Substanzen machen. Es wird hierdurch sowohl, wie auch noch durch mehrere andere Verhältnisse, auf die ich hier nicht näher eingehen will, sehr wahrscheinlich, dafs auch Siedepunktsschwankungen vom Werth $\frac{28,8}{8} = 3^{\circ},6$ vorkommen. Ich halte jedoch die Beobachtungen im Allgemeinen noch nicht für sich sicher genug, um hierüber jeden Zweifel zu heben, und für alle Fälle ist es gerathener, auf die Annahme solcher kleiner Siedepunktsschwankungen, welche ganz innerhalb der gewöhnlichen Gränzen der Beobachtungsfehler liegen, sich vorerst nicht einzulassen.

Ich mufste aber diese Betrachtungen mittheilen, weil ich nur durch sie meine Ueberzeugung motiviren kann, dafs unsere theoretischen Kenntnisse in diesen Dingen noch viel zu unvollkommen sind, als dafs sie hinreichen könnten, auch nur einen einzigen *beobachteten* Siedepunkt genauer festzustellen. Für Essigäther z. B. berechnet sich der theoretische Siedepunkt zu $71^{\circ},2$, genau übereinstimmend mit Thénard's Beobachtung; gleichwohl giebt diese Uebereinstimmung nicht den mindesten Grund dafür ab, die Thénard'sche Beobachtung für richtiger zu halten, als die übrigen Beobachtungen, welche etwa 74° ergeben haben.

Man kann wohl *groben* Beobachtungsfehlern durch das bereits Festgestellte auf die Spur kommen; in irgend einem practischen Falle aber das Resultat einer Beobachtung *genauer* festzustellen, dahin wird man erst später gelangen können. Man wird erst für einige Fälle genau ermittelt haben müssen, welche Veränderungen der Siedepunkte von jedem besondern Umstande einer chemischen Action bedingt werden. So einfach ist das nicht, als beim ersten Anlauf in diesen Untersuchungen vorausgesetzt wurde; denn Substanzen, welche die heutige Chemie für völlig analoge

hält, zeigen sich keineswegs analog in ihren Siedepunkten. Holzgeist z. B. scheint sich in Hinsicht seiner Flüchtigkeit nicht ganz ebenso zu Ameisensäure zu verhalten, wie Alkohol zu Essigsäure, oder Fuselöl zu Valeriansäure: das Amyl scheint in den Verbindungen der Valeriansäure und des Fuselöls mit mehrfach verschiedener Flüchtigkeit enthalten zu seyn, u. s. w. Aehnliche Schwankungen zeigen sich in allen Gruppen; so lange man nichts weiſs über ihre Ursache, so lange man nicht im Stande ist, sie auf bestimmte Regeln zu bringen, wird man aus den Beobachtungen nur *lernen*, nicht sie in einem concreten Falle berichtigen können.

§. 17.

Ich gehe nun an den zweiten Theil dieser Entwicklung, nämlich an die Aufstellung der theoretischen Formel für einzelne Verbindungsreihen. Das Voranstehende wird klar machen, daſs ich keineswegs der Meinung bin, daſs der berechnete Siedepunkt stets mit dem beobachteten in jeder Gruppe übereinstimmen müsse. Man kann nicht für jede besondere Eigenthümlichkeit der Flüchtigkeit eine besondere Gruppe aufstellen; man kann nicht Gruppen bilden, welche chemisch nicht charakterisirt sind. Es werden daher in jeder Gruppe Verbindungen stehen, deren Siedepunkte von den berechneten abweichen. Diese Schwankungen werden jedoch in jeder Gruppe in der Regel in nicht sehr weite Gränzen eingeschlossen seyn, und müssen sich theoretisch stets durch ein Glied der Reihe

$$\pm 7°,2;\ \pm 14°,4;\ \pm 21°,6;\ \pm 28°,8 \text{ u. s. w.}$$

ausdrücken lassen. Da jedoch in dieser Reihe das Anfangsglied $\pm 3°,6$, und die durch dasselbe entstehenden Interpolationswerthe vorerst in Frage gestellt bleiben, so sieht man, daſs sowohl die Constante C als auch die verschiedenen Werthe von ΔC im Allgemeinen noch auf $\pm 3°,6$ unsicher bleiben müssen.

Ich habe schon auseinandergesetzt, daſs unsere Kenntnisse noch nicht hinreichen, den Siedepunkt einer Substanz

theoretisch genau festzustellen. Die *practische Anwendbarkeit* der zu gebenden Formeln, sey es zur genäherten Vorausbestimmung des wahrscheinlichen Siedepunktes einer neuen in eine Gruppe gehörigen Substanz, sey es zur Ermittelung des wahrscheinlichen Atomgewichts, oder zur Controle der beobachteten Dampfdichte einer Substanz, beruht also blofs auf der Kenntnifs der *Gränzen*, welche durch jene Schwankungen nicht überschritten werden.

Da ich, um diese Gränzen festzustellen, schon im Bd. 67 dieser Annalen die einzelnen Substanzen jeder Gruppe speciell angeführt, und ihre beobachteten Siedepunkte mit den berechneten zusammengestellt habe, so darf ich das Gleiche hier nicht noch einmal thun, wenn ich unnöthige Wiederholungen vermeiden will.

Damit aber die hier gegebenen Entwickelungen der wissenschaftlichen Controle völlig offen liegen, bin ich genöthigt, dafs im Bd. 67 gegebene Verzeichnifs der Substanzen jeder Gruppe in sofern zu ergänzen, als ich neue Beobachtungen benutzt habe.

§. 18.

Setzt man $C = -72^0,8$, so ist für die Kohlenwasserstoffe ΔC durchschnittlich $= 0$. Die Formel zur Berechnung des Siedepunkts der Kohlenwasserstoffe ist:

$$28{,}8 \times \frac{c}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} - 72{,}8 = S.$$

Die Schwankungen überschreiten die Gränze $\pm 21^0,6$, wenn man die 4 Substanzen: Retinol, Petrolen, Colophen und Cedren ausnimmt, deren Siedepunkte um 50° bis 100° niedriger liegen, als die berechneten. Ich weifs nicht, ob man die Atomgewichte oder Dampfdichten und Formeln dieser vier Substanzen für sicher festgestellt halten darf.

Ich habe alle Bd. 67, S. 48 und 49 dies. Ann. angeführten Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme der genannten vier, und des Paranaphthalin's, für welches sich mit den früher angenommenen Siedepunktseinflüssen eine Abweichung vom berechneten Werth $> 30^0$ ergab, benutzt. Naphthen und

Elaën habe ich nicht getrennt, sondern den mittleren Siedepunkt 112° benutzt. Ueber die mit dem Terpentinöl metameren Substanzen habe ich mich schon ausgesprochen. Aufser den dort angeführten habe ich noch benutzt, wie schon erwähnt, das Caoutchen $= C_8H_{16}$ mit dem Siedepunkt — 2° von Bouchardot, den Kohlenwasserstoff A $= C_8H_{16}$ mit dem Siedepunkt 25° bis 30° nach Couërbe, den Kohlenw. D $= C_{14}H_{16}$ mit dem Siedepunkt 100° nach Couërbe. Der in einige Bücher übergegangene Irrthum in Betreff des Mesitylens ist berichtigt. Für den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$, für welchen Pelletier und Walter 150° beobachteten, ist noch berücksichtigt die Siedepunktsangabe 144° von Gerhardt und Cahours, 148° Abel, 143° bis 145° Mansfield, und der Name Cumol gebraucht. Für das Benzol $= C_{12}H_{12}$ kamen noch in Betracht die Beobachtung von Faraday zu 85°,5, von Kopp zu 80°,4 und von Mansfield zu 80° bis 81°; für das Benzoën oder Toluol $= C_{14}H_{16}$ die Beobachtungen: 108° Walter, 106° Glénard und Boudault, 109° Noad; für das Cinnamin $= C_{16}H_{16}$ die Beobachtungen: 135° bis 140° Couërbe, 140° d'Arcet, 144° E. Kopp, 145°,75 (Styrol) Blyth und Hofmann; für das Camphogen und Cymol $= C_{20}H_{28}$ die Beobachtungen: 171°,5 Noad, 170 bis 172° Mansfield, 175° Gerhardt und Cahours; für das Naphthalin $= C_{20}H_{16}$ die Beobachtungen 212° Laurent, 221° Gerhardt. Endlich wurden noch berücksichtigt: $C_{16}H_{36}$ = Valyl, 108° Frankland und Kolbe, und $C_{28}H_{24}$ = Stilben 292° Laurent. Hierdurch sind die Bd. 72 S. 48 und 49 angeführten Beobachtungen ergänzt, und die von mir benutzten mittleren Siedepunkte gerechtfertigt.

Ich will ein paar Beispiele geben von der practischen Anwendung der für die Kohlenwasserstoffe gegebenen Formel. Man hat im Scheererit doppelt so viel Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome gefunden; seine Dampfdichte und sein Atomgewicht sind unbekannt; sein Siedepunkt ist von Kraus zu 200° beobachtet. Nimmt man das Atomgewicht zu $C_{24}H_{48}$, so berechnet sich der Siedepunkt zu 186°,4,

die Beobachtung weicht davon um + 14°,4 etwa ab; das ist eine häufig vorkommende Schwankung, und das angenommene Atomgewicht also nicht unwahrscheinlich; mit ebenso viel Wahrscheinlichkeit könnte man die Formel $C_{26}H_{52}$ annehmen, denn für diese fällt der berechnete Siedepunkt mit dem beobachteten genau zusammen. Für die Formel $C_{28}H_{56}$ wird die Schwankung jedoch schon + 28°,8; für die Formel $C_{22}H_{44}$ wäre sie — 36°,0; beide Werthe liegen aufserhalb der Gränzen, für welche sich sichere Analogen finden. Das wahrscheinliche Atomgewicht des Scheererits ist also $C_{22}H_{44}$ und $C_{28}H_{56}$. — Das gleiche Verhältnifs der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome hat Liebig im Aetherin mit dem Siedepunkte 260°, und Sérullas im Aetherol mit dem Siedepunkte 280° beobachtet. Die wahrscheinlichen Gränzen, zwischen welche das Atomgewicht dieser Substanzen zu liegen kommt, ermitteln sich auf ganz ähnliche Weise, wie vorhin, und zwar für das Aetherin als $C_{28}H_{56}$ und $C_{34}H_{68}$, für das Aetherol als $C_{30}H_{60}$ und $C_{36}H_{72}$; beide Körper haben also wahrscheinlich die Formel $C_{32}H_{64}$. In dieser Weise kann die gegebene Formel als Hülfsmittel benutzt werden zur Bestimmung des wahrscheinlichen Atomgewichts, oder zur Controle der beobachteten Dampfdichte.

§. 19.

Von den Band 67, S. 52 dieser Annal. verzeichneten Aethylätherarten habe ich mit Ausnahme des Korkäthers, Milchsäureäthers, Cuminäthers und Itaconäthers alle benutzt. Aufser den dort angeführten Beobachtungen konnten noch die folgenden berücksichtigt werden:

Oxaläther: 187° bis 188° Cahours; 184°,4 Andrews. *Ameisenäther*: 54°,9 Kopp, 52°,9 Pierre, 54°,3 Andrews. *Essigäther*: 71° Thénard, 74°,3 Kopp, 74°,14 Pierre, 74°,6 Andrews. *Butteräther*: 110° Lerch, 119°,0 Pierre, 114°,8 Kopp. *Benzoëäther*: 208 bis 209° Déville. *Zimmtäther*: 262° E. Kopp. *Valerianäther*: 133°,2 Kopp. *Schwefeläther*: 34° Dumas und Boullay, 35°,7 Gay-

Lussac, 35°,5 Pierre, 34°,9 Kopp, 34°,9 Andrews. *Toluyläther* $= C_{20}H_{24}O_4$, 228° Noad. *Anisäther* $= C_{20}H_{24}O_6$, 250° bis 255° ungefähr, Cahours. *Salicyläther* $= C_{18}H_{20}O_6$, 225° Cahours.

Die Formel zur Berechnung der Siedepunkte der Aethylaetherarten ist:

$$28{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} - 72{,}8 = S.$$

Nimmt man den Korkäther und Milchäther aus, so überschreitet die Schwankung um den berechneten Werth nie die Gränze $\pm$ 28°,8. Die meisten berechneten Werthe stimmen mit den beobachteten genügend überein.

§. 20.

Von den Bd. 67, S. 53 verzeichneten Methylätherarten habe ich alle benutzt, mit Ausnahme des Oxalholzäthers, den ich, ich weifs nicht durch welches Versehen, nicht in die Tabelle aufgenommen hatte, welche ich den gegebenen Berechnungen zu Grunde legte. Aufser den dort angeführten Beobachtungen konnten noch die nachfolgenden berücksichtigt werden:

Ameisenholzäther: 33°,4 Kopp, 32°,9 Andrews. *Essigholzäther*: 56°,3 Kopp, 59°,5 Pierre, 56°,2 Löwig. *Butterholzäther*: 102°,1 Pierre, 95°,9 Kopp. *Valerianholzäther* $= C_{12}H_{24}O_4$ 114 bis 115° Kopp früher, 116°,2 Kopp später. *Zimmtholzäther* $= C_{20}H_{20}O_4$, 241° Ed. Kopp.

Die Formel zur Berechnung des Siedepunkts der Methylätherarten ist:

$$28{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} - 65{,}6 = C.$$

Die Constante $C' = C + \Delta C$ ist hier $= C + 7°{,}2$, also $\Delta C = + 7°{,}2$.

Die vorkommenden Schwankungen überschreiten kaum die Gränze $\pm$ 7°,2.

§. 21.

Von den Bd. 67, S. 53 verzeichneten Amylätherarten konnte ich nur das essigsaure und valeriansaure Amyloxyd

benutzen. Aufser den dort angeführten Beobachtungen konnten jedoch auch die folgenden berücksichtigt werden:

Ameisenamyläther = $C_{12}H_{24}O_4$, 116° Kopp. *Essigamyläther*: 133°,3 Kopp. *Benzoëamyläther* = $C_{30}H_{40}O_4$, 252° bis 254° Rieckher. *Kohlensäureamyläther* = $C_{22}H_{44}O_6$, 224° Medlock.

Die wahrscheinlichste Formel zur Berechnung des Siedepunkts der Amylätherarten ist:

$$28{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} - 80{,}0 = S.$$

ΔC ist also $= -7°{,}2$.

Die vorkommenden Schwankungen überschreiten nicht die Gränzen $+ 7{,}2$ und $- 36°{,}0$. Die beobachteten Siedepunkte der Amylätherarten stimmen jedoch weit weniger untereinander überein, als die der Methyl- und Aethylätherarten.

§. 22.

Von den Bd. 67, S. 54 verzeichneten Säuren konnte ich nur die Benzoësäure und die Säuren von der Reihe $C_{2n}H_{4n}O_4$, dann die Bernsteinsäure benutzen. Aufser den dort verzeichneten Beobachtungen konnten noch die nachfolgenden berücksichtigt werden:

Ameisensäure: 105°,3 Kopp. *Essigsäure*: 120° Roux, 117°,3 Kopp. *Metacetonsäure* = $C_6H_{12}O_4$, gegen 140° Nicklès, gegen 140° Dumas, Malaguti und Leblanc, 137° Frankland und Kolbe. *Buttersäure*: 163° Chancel, 163°,0 Pierre, 157°,0 Kopp. *Angelicasäure* = $C_{10}H_{16}O_4$, 190° Meyer und Zenner.

Die wahrscheinlichste Formel zur Berechnung dieser Gruppe von Säuren und der Alkohole ist:

$$28{,}8 \times \frac{c+o}{2} - 7{,}2 \times \frac{h}{4} + 13°{,}6 = S.$$

ΔC ist daher für diese Gruppe $= +86°{,}4$. Die vorkommenden Schwankungen liegen dann zwischen den Gränzen $\pm 14°{,}4$. Nur für Oxalsäure und Aconitsäure wird sie viel gröfser.

Ich habe schon erwähnt, dafs einige andere Säuren, wie Nelkensäure, salicylige Säure, Oenanthylsäure, Cuminsäure u. s. w. einer ganz anderen Ordnung anzugehören scheinen. Da sie jedoch noch keine chemisch charakterisirte Gruppe bilden, so will ich den Aufsatz nicht dadurch verlängern, dafs ich auch für sie eine besondere Formel zu geben versuche.

§. 23.

Die Feststellung der Siedepunktseinflüsse für den Schwefel, den Stickstoff, das Chlor und andere Elemente ist nun sehr erleichtert, nachdem durch das Gesetz, dafs die Siedepunktseinflüsse der Elemente Glieder der Reihe 7,2, 14,4, 21,6 u. s. w. sind, bei welcher vielleicht auch das Anfangsglied 3,6, und die entsprechenden Zwischenglieder noch in Betracht kommen, wenigstens irgend ein fester Anhaltspunkt gewonnen ist. Ich mufs die Einflüsse dieser Elemente jedoch zum Gegenstand einer besonderen Betrachtung machen.

Wenn die Anzahl der beobachteten Substanzen sich sehr vermehrt, oder die Beobachtungen für einzelne Substanzen eine viel gröfsere Genauigkeit und Sicherheit erlangt haben werden, dann wird es möglich seyn, den Fundamentalwerth, welcher obiger Reihe zu Grunde liegt, noch sicherer und genauer festzustellen. Obgleich seine Bestimmung nach der Beschaffenheit der jetzt vorliegenden Beobachtungen noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist, so scheint mir doch der Versuch, ihn zu ermitteln, nicht nutzlos.

Manheim den 22. September 1849.

III. *Zur Theorie der Beugungserscheinungen;* *von* E. Wilde,

Professor am Berlinischen Gymnasium zum grauen Kloster.

Ueberblick über die Geschichte der Theorie der Beugungserscheinungen.

Dafs der Schatten dünner undurchsichtiger Körper, die in ein durch eine kleine Oeffnung einfallendes Lichtbündel gebracht werden, nicht allein gröfser ist, als er es nach der geradlinigen Bewegung der Lichtstrahlen seyn sollte, sondern auch *nach aufsen hin* von drei hyperbolischen Farbenfransen umgeben, wurde bekanntlich von Grimaldi [1]) entdeckt, der in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts die ersten Beobachtungen über die *Beugung* (*Inflexion, Diffraction*) des Lichtes anstellte. Grimaldi beschreibt auch die *innerhalb* des von einer weifsen Ebene aufgefangenen Schattens solcher Körper sich zeigenden Farbenstreifen, und ist überdiefs der erste, der auf die Lichtwirkungen aufmerksam machte, die man jetzt Interferenzerscheinungen nennt, indem er bemerkt [2]), dafs durch die Vermehrung des Lichtes unter gewissen Umständen Dunkelheit entstehen könne. Er hatte nämlich die Sonnenstrahlen durch zwei kleine Oeffnungen in ein dunkles Zimmer so geleitet, dafs die Grundflächen der Lichtkegel, von einer weifsen Ebene aufgefangen, zum Theil in einander fielen, und das beiden Grundflächen gemeinsame Segment zwar heller, als den übrigen Theil derselben, die Gränze dieses Segmentes aber dunkler, als solche Stellen gefunden, die eben so weit von dem Mittelpunkte der einen oder anderen Grundfläche der Lichtkegel abstanden. Da diefs nicht geschah, wenn eine Oeffnung geschlossen wurde, sondern sich vielmehr alle Stellen, die in gleicher Entfernung vom Mittelpunkte der einen hellen Grundfläche lagen, gleich stark erleuch-

1) *Physico-Mathesis de lumine. Bononiae*, 1665.
2) *Ibid. pag.* 187.

tet zeigten: so schlofs Grimaldi eben hieraus, dafs die Wirkungen zweier zusammentreffenden Lichtbündel sich zuweilen vernichten und Dunkelheit bewirken könnten. Endlich beobachtete Grimaldi zuerst auch die sogenannten *buschförmigen Fransen*, die in dem Schatten undurchsichtiger Gegenstände von rechtwinkeliger Begränzung sichtbar werden [1]), ohne freilich erkennen zu können, dafs diesen Fransen die in dem eben beschriebenen Versuche entdeckte Thatsache zum Grunde liege.

Newton förderte diefs Gebiet der Optik theils dadurch, dafs er die Grimaldi'schen Versuche auf mehrere andere Gegenstände, auf Drähte, Messerschneiden u. s. w. ausdehnte, theils und vornehmlich dadurch, dafs er einfaches farbiges Licht anwandte, die Breite der Streifen für verschiedene Farben mafs, und in den vielfarbigen Säumen, die man bei der Anwendung des Sonnenlichtes erhält, eine neue Bestätigung seiner Farbenlehre fand.

Im Betreff des erweiterten Schattens ist Newton der Meinung, dafs die an den Rändern dünner Körper vorbeigehenden Strahlen um so stärker abgelenkt werden, je näher sie den Körpern sind. Ist z. B. (Fig. 1. Taf. II.) *A* der vergröfserte Durchschnitt eines Haares, so wird, meint Newton, der dasselbe berührende Strahl *sa* stärker abgelenkt, als der in gröfserer Entfernung vorbeigehende *sb*, und dieser wieder mehr, als *sc* u. s. w. Durch die Durchschnittspunkte *d*, *e* u. s. w. der gebeugten Strahlen entstehe so eine Brennlinie, innerhalb deren kein Licht eindringen könne [2]).

Diese Erklärung, in der Newton von abstofsenden Kräften ausgeht, die sich bei einer Aenderung der materiellen Beschaffenheit des beugenden Körpers gleichfalls ändern müfsten, ist aber mit den früher schon von Flaugergues und in neuerer Zeit von Haldat [3]) angestellten Beobachtungen nicht vereinbar. Der letztere brachte den beugenden Gegenstand in die verschiedensten Tempe-

1) *Ibid. pag.* 5.
2) *Opt. Lib. III. observ.* 1.
3) *Ann. de Chimie et de Phys.* 1829. *Tom. XLI. pag.* 424.

raturen, er liefs galvanische Ströme durch ihn hindurchgehen, und änderte seinen Zustand noch in anderer Weise, konnte jedoch in der Intensität und Gröfse der Farbenstreifen keine Aenderung bemerken. Was aber eben so entschieden gegen die Erklärung Newton's spricht, ist der Umstand, dafs die Breite der Fransen, wie diefs Du Tour[1]) zuerst bemerkte, *bei gleichem Abstande von dem beugenden Körper* gröfser wird, wenn man diesen der Lichtquelle nähert, und es unbegreiflich ist, wie die Gröfse der abstofsenden Kraft des beugenden Körpers von dem Wege, den das Licht vor dem Zusammentreffen mit diesem Körper zurückgelegt hat, abhängen soll.

In diesem durchaus ungenügenden Zustande blieb die Theorie der Diffractionserscheinungen bis auf Young, der die Entstehung der Farbenstreifen aus der Interferenz der Strahlen, die an den Rändern der beugenden Körper vorbeigehen, mit denjenigen, die in sehr schräger Richtung von denselben zurückgeworfen werden, erklären zu können glaubte [2]), sich hierin aber, wie wir sogleich sehen werden, täuschte.

Die wichtigste Entdeckung, die hierauf Biot und Pouillet im Jahre 1815 gemeinschaftlich machten [3]), ist die, dafs bei der Anwendung einfachen Lichtes die Breite der Fransen oder die Entfernung der Mitte zweier aufeinander folgenden dunklen Streifen in dem Beugungsbilde einer geradlinigen und schmalen Oeffnung sich gerade, wie die Wellenlänge der Farbe verhalte, im umgekehrten Verhätnifs aber mit der Breite der Oeffnung stehe, wie sich diefs hernach als eine nothwendige Folge aus der Undulationstheorie ergeben wird.

So unzureichend war immer noch die Theorie der Beugungserscheinungen, als Fresnel's nicht genug zu preisendes

1) *Mém. de Math. et Phys., présentés à l'acad. des sciences. Paris*, 1768. *Tom. V. pag.* 657.

2) *Phil. Transact.* 1802, in der Abhandl.; *On the Theory of Light and Colours*, *pag.* 42.

3) *Éléments de Phys. par Pouillet, trois. ed. Tom. II. pag.* 295.

Genie im Jahre 1815 sich diesem schwierigen Gebiete der Optik zuwandte. Nachdem er sich überzeugt hatte, dafs die Fransen gar nicht von der Gestalt der Ränder abhängen, mufste er die von Young gegebene Erklärung verwerfen. Denn er hatte ein Lichtbündel durch zwei sehr genäherte Stahlplatten durchgehen lassen, deren verticale Ränder zur Hälfte abgerundet, und zur Hälfte zugeschärft waren, und den abgerundeten Theil dem zugeschärften so gegenüber gestellt, dafs die zugeschärfte Hälfte, wenn sie z. B. in dem oberen Theile der Oeffnung zur Rechten stand, in dem unteren Theile zur Linken befindlich war, die helle Mitte des Beugungsbildes und die Fransen aber eben so vollkommen gerade gefunden, wie wenn die gleichgeformten Hälften, die runde der runden, und die zugeschärfte der zugeschärften entgegengestellt waren. Fresnel suchte daher die Ursache der Beugung des Lichtes nicht blofs in dem Principe der Interferenz, sondern auch in dem von Huygens zuerst begründeten, nach welchem jedes schwingende Aethermolecul als der Mittelpunkt unzählig vieler Lichtstrahlen angesehen werden mufs, da es nicht darauf ankommen kann, ob die schwingende Bewegung des Aethers unmittelbar von einem leuchtenden Punkte, oder von einem anderen schwingenden Molecule ausgeht. Mit unvergleichlichem Scharfsinn unterwarf er die aus diesen Principen sich ergebenen Folgen dem Calcul, und erhielt als Endresultat die Intensität des gebeugten Lichtes von zwei Integralen abhängig[1]). Dafs diese Theorie aber den Beobachtungen entspreche, hiervon überzeugte sich Fresnel bei ihrer Anwendung auf die Beugungsfigur eines schmalen undurchsichtigen Körpers oder einer schmalen Oeffnung. Eine neue Bestätigung erhielt sie auch noch dadurch, dafs Poisson, der die Integrale auf eine kleine undurchsichtige Scheibe anwandte, die Lichtstärke im Mittelpunkte ihres Schattens eben so grofs, wie die des directen Lichtes fand, und dafs diefs Resultat der Rechnung bei den Versuchen, die Arago mit einem Metallscheibchen

1) *Ann. de Chimie et de Phys. Tom. I pag.* 239, in der Abh.: *Mém. sur la diffraction de la lumière.* Ferner diese Ann. Bd. 30, S. 100.

(von zwei Millimetern im Durchmesser) anstellte, das mit weichem Wachse auf eine Glasplatte geklebt war, sich als richtig bewährte [1]).

Fresnel verbesserte auch die von Grimaldi und Newton befolgte Beobachtungsweise dadurch, dafs er die Beugungsfiguren nicht mit einem Schirme auffing, sondern sie durch eine Loupe betrachtete. Als Lichtquelle diente ihm entweder der Brennpunkt einer gewöhnlichen Linse oder die Brennlinie einer Cylinderlinse.

Nur einige Jahre später reiheten sich hieran die sorgfältigen Beobachtungen Fraunhofer's [2]) über die Beugungsspectra, die durch einen *Spalt* (eine einzige schmale Oeffnung), oder durch ein *Gitter* (eine Reihe von gleich-grofsen und gleich weit von einander entfernten Spaltöffnungen, wie sie von parallel gespannten Fäden oder Drähten gebildet werden, wofür man auch eine mit einem Goldblättchen belegte und mit parallelen Linien überzogene Glasplatte nehmen kann), oder durch ein *Doppelgitter* (*gekreuztes Gitter*, zwei unter rechten Winkeln sich durchkreuzende einfache Gitter, wie sie von Drahttuch, Musselin, Seidenband und dergleichen gebildet werden), welches die unter allen prachtvollste Farbenfigur giebt, oder durch ein *Parthiegitter* (mehrere gleiche, aber ungleich entfernte rechtwinkelige Oeffnungen, die eine Parthie bilden, und sich regelmäfsig in gleichen Abständen wiederholen), oder durch eine kreisförmige Oeffnung entstehen. Mit einem aufs sorgfältigste gearbeiteten Apparate mafs er die Ablenkungswinkel der homogenen Strahlen an den hellsten Stellen der durch Gitter entstehenden Beugungsfiguren, und fand sie der Gleichung $\sin\theta_m = \frac{m\lambda}{e}$ entsprechend, wenn m die Ord-

1) *Mém. de l'acad. des sciences de l'Institut*, 1821 und 1822. *Tom. V. pag.* 460.

2) In der Abhandlung „Neue Modificationen des Lichtes durch gegenseitige Einwirkung und Beugung der Strahlen, und Gesetze derselben" in dem achten Bande der Denkschriften der Baierischen Acad. der Wissenschaften für die Jahre 1821 und 1822. Ferner „Kurzer Bericht von den Resultaten neuerer Versuche über die Gesetze des Lichtes" in Gilbert's Ann. Bd. 74, S. 337.

nung des Spectrums, θ den Ablenkungswinkel, λ die Wellenlänge und e die Summe der Breiten eines Gitterstriches und Zwischenraumes bedeutet. Aus den gemessenen Werthen von θ und e berechnete er nach dieser Gleichung die Wellenlängen für die sieben hervorragendsten unter den von ihm in dem Spectrum des Sonnenlichtes entdeckten dunklen Linien, die er in den Spectris eines Gitters mit sehr vielen Oeffnungen wiederfand, und wählte auch, indem er ein Fernrohr gegen eine sehr schmale und verticale Oeffnung im Fensterladen eines dunklen Zimmers richtete, und die beugenden Gitter vor dem Objective des Fernrohres aufstellte, so daſs die im Brennpunkte desselben entstehende Beugungsfigur durch das Ocular vergröſsert gesehen wurde, eine vortheilhaftere Beobachtungsmethode.

Die Zahl der von Fraunhofer beobachteten Beugungserscheinungen wurde hierauf durch John Herschel vermehrt, der ein Dreieck, oder auch mehrere symmetrisch geordnete Dreiecke als beugende Oeffnungen anwandte, und in allen diesen Fällen einen sechsstrahligen Lichtstern zur Beugungsfigur erhielt.

Die aus den Fresnel'schen Integralen gefolgerte Gestalt der Diffractionserscheinungen erstreckte sich aber bis dahin immer nur auf die einfachsten Fälle, wie sie von Grimaldi, Newton und Du Tour beobachtet waren, und es hatte bei der Schwierigkeit der Probleme den Anschein, als würde noch ein langer Zeitraum erforderlich seyn, ehe man die Beugungsfiguren, wenn die Gestalt und Anzahl der Oeffnungen beliebig ist, als begründet in der Undulationstheorie würde nachweisen können. Um so gröſsere Anerkennung gebührt daher dem Verdienste Schwerd's, der die vollständige Lösung dieser Probleme schon im Jahre 1835 bekannt machte [1]). Wenn auch den Engländern und Franzosen der Ruhm, die Begründer der neueren Optik zu seyn, nicht streitig gemacht werden kann, so bleibt den Deut-

1) In dem Werke „die Beugungserscheinungen". Manheim, 1835.

Deutschen wenigstens doch der Antheil an diesem Ruhme übrig, dafs die Vollendung der Undulationstheorie von ihnen ausging.

Zur Lichtquelle nahm Schwerd entweder das von einem inwendig geschwärzten Uhrglase reflectirte Sonnenbildchen, oder auch die von einer inwendig geschwärzten Glasröhre reflectirte Lichtlinie. Die beugenden Oeffnungen, mit Ausnahme der Gitter, machte er in Staniolblättchen, die auf metallene, von einer kurzen Röhre umgebene Ringe geklebt wurden. Die Röhre pafste in eine andere, auf beiden Seiten offene, die sich in der Mitte einer messingenen Scheibe befand, welche mittelst eines hervorragenden Randes auf die äufsere Fassung der Objectivlinse eines Fernrohrs gebracht werden konnte. Da die messingene Scheibe alles fremdartige Licht von der Objectivlinse abhält, so wird ein verdunkeltes Zimmer bei dieser, unter allen bequemsten Beobachtungsmethode ganz entbehrlich.

Die verwickelten Rechnungen des Schwerd'schen Werkes wurden bald darauf im Jahre 1839 von Radicke [1]) in gedrängterer Kürze gegeben, und in demselben Jahre von Littrow [2]) und Knochenhauer [3]) in die Sprache der Differentialrechnung übertragen.

Ungeachtet die Erklärung der Beugungsphänomene durch die Undulationstheorie den überzeugendsten Beweis für die alleinige Wahrheit dieser Theorie liefert, und gleichsam den Schlufsstein für das bewunderungswürdige Gebäude der neueren Optik bildet, so ist jene Erklärung dennoch nicht so allgemein verstanden, wie sie es in so hohem Grade verdient, weil die Formeln, zu denen Schwerd bei der Allgemeingültigkeit seiner Rechnungen gelangen mufste, sehr complicirt sind. Ich habe daher, freilich nur für den gewöhnlichen Beobachtungsfall, wenn die parallel

1) „Handbuch der Optik." Berlin, 1839.

2) Gehler's Neue Ausgabe des phys. Wörterbuchs, IX. Bd. 2. Abth. in dem Artikel „Undulation".

3) „Die Undulationstheorie des Lichtes". Berlin, 1839.

einfallenden Strahlen senkrecht auf der beugenden Oeffnung sind, die Formeln in einfacherer Weise entwickelt, und aus diesem Grunde die Hauptprobleme der Schwerd-schen Theorie in der folgenden Abhandlung auf wenige Gleichungen zurückführen können. Bevor ich jedoch zur Entwickelung derselben übergehe, will ich die Formeln der Undulationstheorie, die für die Erklärung der Beugungserscheinungen erforderlich sind, voranschicken.

Die Formeln der Undulationstheorie, aus denen sich die Gestalt und Farbe der Beugungserscheinungen ergiebt.

Die Schwingungen der Luft erfolgen in der Richtung, in welcher der Schall sich fortpflanzt, jedes Luftmolecul entfernt sich in dieser Richtung von dem Störungsmittelpunkte, und kehrt dann in seine vorige Stelle zurück; die Schwingungen des Wassers aber so, dafs jedes Wassermolecul auf- und niedersteigt, ohne sich von dem Störungsmittelpunkte zu entfernen, wie man aus der auf- und niedersteigenden Bewegung eines auf einer Wasserfläche, in der man Wellen erregt hat, schwimmenden Körperchens sieht. So könnten also auch die Oscillationen des Aethers entweder *Längenschwingungen* (*Longitudinal-Schwingungen*), wie die der Luft, oder *Querschwingungen* (*Transversal-Schwingungen*), wie die des Wassers seyn. Die schon im Jahre 1672 von Hooke[1]) geäufserte Vermuthung, dafs der Aether Querschwingungen mache, die auf der Fortpflanzungsrichtung des Strahles senkrecht sind, ist durch die seitdem entdeckten Eigenschaften des polarisirten Lichtes in neuerer Zeit aufser Zweifel gesetzt worden.

Es sey (Fig. 2. Taf. II.) *bo* die Richtung eines Lichtstrah-

1) Birch *History of the Soc. of London*, 1757. *Tom. III. pag.* 12. Hooke's eigene Worte sind diese: „*The motion of light in an uniform medium, in which it is genereted, is propagated by simple and uniform pulses or wawes, which are at right angles with the line of direction*“, d. h. die Bewegung des Lichtes in einem gleichförmigen Mittel, in welchem es erzeugt wird, pflanzt sich durch einfache und gleichförmige Wellenschläge fort, die gegen die Richtung des Lichtes senkrecht sind.

les, so machen also alle auf dieser Richtung befindlichen Aethermolecule b, d, g .... Schwingungen, die senkrecht auf bo sind. Das Aethermolecul z. B., dessen Gleichgewichtslage in b ist, bewegt sich mit abnehmender Geschwindigkeit nach b', wo es seine gröfste Entfernung von der Gleichgewichtslage, und die Geschwindigkeit Null hat, kehrt hierauf mit zunehmender Geschwindigkeit nach b zurück, wo es das Maximum der Geschwindigkeit erreicht, weicht mit abnehmender Geschwindigkeit bis b'' aus, und kehrt dann nach der Gleichgewichtslage in b zurück, wo es wieder im Maximum seiner Geschwindigkeit ist. Dieser Weg des Moleculs von b bis b', von hier zurück bis b'', und von hier wieder zurück bis b ist es, den man eine *Schwingung, Oscillation oder Vibration* nennt, während man unter seiner *Schwingungsweite* oder *Amplitude* seine *gröfste Ausweichung* bb' oder bb'' aus der Gleichgewichtslage versteht. Die Zeit, in welcher das Molecul eine Oscillation vollendet, heifst seine *Schwingungs- oder Oscillationsdauer*, und die an jeder Stelle einer Oscillation verschiedene Geschwindigkeit des Moleculs seine *Oscillationsgeschwindigkeit.*

So grofs auch die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* des Lichtes von 42000 deutschen Meilen in der Sekunde ist, so vergeht doch eine gewisse Zeit, bis die in (Fig. 2. Taf. II.) b beginnende Bewegung des Aethers sich bis zu dem Molecule g in solcher Weise erstreckt, dafs beide Molecule b und g übereinstimmende Schwingungen machen, so dafs beide, von b und g ausgehend, in einem und demselben Augenblicke ihre gröfsten Ausweichungen in b' und g', in b'' und g'' erreichen, und gleichzeitig wieder durch ihre Gleichgewichtslage in b und g gehen, das Molecul b also schon eine ganze Schwingung vollendet hat, wenn die Bewegung in g erst beginnt. Hat l dieselbe Lage gegen g, die g gegen b hat, so wird die Bewegung in l erst anfangen, wenn b schon zwei Schwingungen, g aber erst eine gemacht hat u. s. w. Die Entfernungen bg, gl...., in denen die Aethermolecule übereinstimmende Schwingungszustände haben, werden *Wellenlängen* genannt, die für

verschiedene Farben verschieden, und zwar für die rothe Farbe am längsten, und für die violette am kürzesten sind, wie diefs schon Newton gefunden hat [1]).

Ein *leuchtender Punkt* oder *Lichtpunkt* ist ein solcher, von dem die oscillirende Bewegung der auf einander folgenden Aethermolecule ausgeht. *Weifs* heifst ein leuchtender Punkt, wenn die von ihm angeregten Aetherschwingungen unendlich verschiedene Wellenlängen haben, weil Weifs der Inbegriff aller Farben ist, und jede Farbe eine andere Wellenlänge hat; *homogen* wird dagegen ein leuchtender Punkt genannt, wenn die Wellenlängen aller von ihm ausgehenden Aetherschwingungen gleich sind.

Ein *geometrischer Lichtstrahl* (*Elementarstrahl*) ist eine Reihe von Aetherschwingungen, die in einer bestimmten Richtung auf einander folgen; ein *physischer Lichtstrahl* oder ein *Wellensystem* aber ein Aggregat von so vielen geometrischen Lichtstrahlen, dafs sie einen Eindruck auf die Netzhaut machen können.

Ein Lichtstrahl heifst ein *natürlicher* oder *unpolarisirter*, wenn die in demselben nach einander folgenden Aethermolecule in allen denkbaren Richtungen schwingen; er wird dagegen *polarisirt* genannt, wenn die Schwingungen aller zu ihm gehörigen Aethermolecule einander parallel sind. *Aehnlich* oder *gleichartig polarisirt* sind zwei oder mehrere in derselben Richtung sich fortpflanzende Lichtstrahlen, wenn in ihnen die Aetherschwingungen in parallelen Richtungen erfolgen; bilden die Schwingungen der nach derselben Richtung fortgehenden Strahlen aber einen spitzen oder stumpfen Winkel, so heifsen solche Strahlen *unähnlich* oder *ungleichartig polarisirte*, und *senkrecht auf einander polarisirt* nennt man sie, wenn ihre Schwingungen senkrecht auf einander sind.

Eine Kurve, welche die gegenseitige Lage der Aethermolecule eines Lichtstrahles in einem bestimmten Augenblicke und für einen bestimmten Ort des *leuchtenden homogenen* Punktes vorstellt, möge die *Amplitudenkurve* heifsen.

1) *Opt. lib. II. pars* 4.

Von ihr ist die *Geschwindigkeitskurve* zu unterscheiden, deren Ordinaten der gleichzeitigen Oscillationsgeschwindigkeit der auf einander folgenden Aethermolecule proportional sind. Hätte z. B. der homogene Lichtpunkt (Fig. 2. Taf. II.) b in einem bestimmten Augenblicke zwischen den Wendepunkten b' und b'' $3\frac{1}{2}$ Schwingungen von b aus gemacht, so dafs er in diesem Augenblicke im Zustande seiner gröfsten Geschwindigkeit von oben nach unten durch seine Gleichgewichtslage geht, und die gegenseitige Lage der Aethermolecule des Lichtstrahles bo durch die Amplitudenkurve (Fig. 2. Taf. II.) $bcdfg\ldots$ angegeben wird: so kann man, wenn die Richtung von oben nach unten die negative ist, das negative Geschwindigkeitsmaximum des Moleculs b durch die Ordinate (Fig. 3. Taf. II.) qb, die gleichzeitige Geschwindigkeit Null des Moleculs c durch die Ordinate Null, das gleichzeitige positive Geschwindigkeitsmaximum des Moleculs d durch die Ordinate $q'd$ u. s. w. vorstllen, und nicht nur für den angenommenen Schwingungszustand des Moleculs b die Geschwindigkeitskurve (Fig. 3. Taf. II.) $bcdfg\ldots$, sondern dieselbe auch für jeden anderen Schwingungszustand des ersten Moleculs in ähnlicher Weise zeichnen. Die Richtung bo eines Strahles wird daher von der Geschwindigkeitskurve in denselben Punkten c, f, $h\ldots$ geschnitten, in denen die Amplitudenkurve am weitesten von bo entfernt ist.

Denkt man aus dem homogenen Lichtpunkte (Fig. 2. Taf. II.) b mit den Radien bg, bl u. s. w. Kugelflächen beschrieben, so sind die auf einander folgenden Aethermolecule zwischen b und der ersten Kugelfläche, zwischen dieser und der nächst folgenden u. s. w. zu gleicher Zeit in allen möglichen Schwingungszuständen. Der zwischen zwei solchen Kugelflächen, die um eine Wellenlänge von einander abstehen, bewegte Aether bildet eine *Aetherwelle* oder *Undulation*, in welcher rings um den Störungsmittelpunkt b die in gleichen Entfernungen oscillirenden Molecule in gleichen Schwingungszuständen sind.

Da man annehmen mufs, dafs ein homogener leuchten-

der Punkt dieselben Schwingungen mache, die er den Molecülen mittheilt, so läfst sich seine Oscillationsgeschwindigkeit v und seine Ausweichung s, wenn p die beschleunigende Kraft, die ihn nach seiner Gleichgewichtslage treibt, und t die Zeit bedeutet, die seit dem Beginne der Schwingungen verflofs, aus denselben Gleichungen:

$$v = \frac{\partial s}{\partial t},\ p = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$

ableiten, aus denen sich die Schwingungsgesetze eines Pendels ergeben. Setzt man nämlich, wie bei kleinen Pendelschwingungen, die Kraft p, welche den leuchtenden Punkt nach seiner Gleichgewichtslage treibt, der Entfernung s proportional, um welche derselbe aus seiner Gleichgewichtslage herausgebracht ist: so hat man, da v abnimmt, wenn s wächst und umgekehrt, und da p in einer Richtung wirkt, die derjenigen, in welcher s zunimmt, entgegengesetzt ist:

$$v = -\frac{\partial s}{\partial t},\ p = A.s = -\frac{\partial^2 s}{\partial t^2},$$

wenn A den constanten Factor bedeutet. Multiplicirt man die zweite Gleichung mit $2.\partial s$, so ist ferner:

$$-2As\,\partial s = \frac{2\partial s.\partial^2 s}{\partial t^2},$$

und, wenn man jetzt integrirt:

$$-A.s^2 + \text{const.} = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)^2 = v^2.$$

Die Oscillationsgeschwindigkeit v wird aber Null für (Fig. 2.) $s = bb' = a$, die Constante ist also $A.a^2$, und

$$v = -\frac{\partial s}{\partial t} = A^{\frac{1}{2}}(a^2 - s^2)^{\frac{1}{2}},\ \text{woraus}$$

$$\partial t = -\frac{\partial s}{A^{\frac{1}{2}}(a^2-s^2)^{\frac{1}{2}}},\ \text{und}$$

$$t + \text{const.} = \frac{1}{A^{\frac{1}{2}}}\ \text{arc. cos}\ \frac{s}{a}.$$

Rechnet man nun die Zeit t von dem Augenblicke an, in welchem die Schwingungen von b ausgingen, und $s = 0$ war, so ist const. $= \pm \frac{\pi}{2A^{\frac{1}{2}}}$, indem für jenen Augenblick

$t = 0$ und arc. $\cos \frac{s}{a} =$ arc. $\cos 0^0 = \pm \frac{\pi}{2}$ ist, und man hat daher, wenn für die Ausweichung des Aethermoleculs aus seiner Gleichgewichtslage nur der positive Werth genommen wird:

$$s = a \cos \left(A^{\frac{1}{2}} t - \frac{\pi}{2} \right) = a \sin A^{\frac{1}{2}} t.$$

Ist ferner T die Schwingungsdauer des homogenen leuchtenden Punktes, so macht er eine halbe Schwingung von b bis b' und wieder zurück bis b, für welchen Punkt wieder $s = 0$ ist, in der Zeit $\frac{T}{2}$. Für diesen Werth von t hat man also:

$$0 = a \sin A^{\frac{1}{2}} \frac{T}{2}, \text{ folglich}$$

$$A^{\frac{1}{2}} \frac{T}{2} = \pi, \; A^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{T}, \text{ daher}$$

$$(1) \qquad s = a \sin \frac{2\pi t}{T}, \text{ und}$$

$$(2) \qquad v = A^{\frac{1}{2}} (a^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{2a\pi}{T} \left(1 - \sin^2 \frac{2\pi t}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2a\pi}{T} \cos \frac{2\pi}{T},$$

wenn auch für die Oscillationsgeschwindigkeit des Aethermoleculs nur der positive Werth genommen wird.

Da sich die Schwingungen eines homogenen leuchtenden Punktes von einem Aethermolecul zum anderen in einem gleichartigen Mittel mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortpflanzen, so kann man aus diesen Gleichungen auch die Ausweichung und Oscillationsgeschwindigkeit eines Aethermoleculs, das sich in der beliebigen Entfernung x von dem leuchtenden Punkte befindet, ableiten. Wird die gleichförmige Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von 42000 Meilen in der Sekunde mit V bezeichnet, so geht aus der Proportion $V : x = 1$ Sek.: $\frac{x}{V}$ Sek. hervor, dafs die Zeit $\frac{x}{V}$ erforderlich ist, damit die Schwingungen sich von dem leuchtenden Punkte bis zu dem Aether-

molecul in der Entfernung x fortpflanzen können, dafs also vor der Zeit $\frac{x}{V}$ der leuchtende Punkt denselben Schwingungszustand hatte, den das Aethermolecul im letzten Augenblicke dieser Zeit erst erhält. Vor der Zeit $\frac{x}{V}$ aber war die Ausweichung des leuchtenden Punktes aus der Gleichgewichtslage, wenn er seine Schwingungen die Zeit t hindurch fortgesetzt hat, aus (1):

$$s = a \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{V}\right),$$

und seine Oscillationsgeschwindigkeit aus (2):

$$v = \frac{2a\pi}{T} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

Wenn sich nun auch in gröfseren Entfernungen von dem homogenen leuchtenden Punkte die Schwingungsweite a eines zu demselben gehörigen Strahles ändert, und in den kleineren Werth a' übergeht, so bleibt doch nach der Analogie kleiner Pendelbewegungen die Schwingungsdauer T dieselbe, so lange sich der Strahl durch ein gleichartiges Mittel fortpflanzt, und daher behält auch die einer bestimmten Farbe zugehörige Wellenlänge λ in jeder Entfernung von der Lichtquelle einen und denselben Werth, da aus der Proportion 1 Sek.: T Sek. $= V : \lambda$ hervorgeht, dafs $\lambda = V . T$ und $V = \frac{\lambda}{T}$. Es ist folglich die Ausweichung eines in der Entfernung x vom leuchtenden Punkte, auf der Richtung des homogenen Strahles befindlichen Aethermoleculs:

$$(3) \qquad s' = a' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

und die Oscillationsgeschwindigkeit:

$$(4) \qquad v' = \frac{2a'\pi}{T} \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Hätte z. B. der leuchtende Punkt (Fig. 2. Taf. II.) b, von b ausgehend, zwischen den Wendepunkten b' und b'' $3\frac{1}{2}$ Schwingungen gemacht, so dafs $t = 3\frac{1}{2}\,T$, und die gegenseitige Lage der Aethermolecule am Ende dieser Zeit t

durch die Amplitudenkurve $bcdfg$... angegeben wird, und wäre $bm = x = 2\frac{1}{2}\lambda$, so ist $\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} = 1$, und aus (3) und (4):

$$s' = a' \sin 2\pi = 0;\ v' = \frac{2a'\pi}{T} \cos 2\pi = \frac{2a'\pi}{T}.$$

Es ist dann also das Aethermolecul m im positiven Maximum (Fig. 3. Taf. II.) $q''m$ seiner Oscillationsgeschwindigkeit, indem es von unten nach oben durch seine Gleichgewichtslage geht, und eben deshalb ist seine Ausweichung in der Amplitudenkurve gleich Null [1]).

Der Coëfficient $\frac{2a\pi}{T}$ oder $\frac{2a'\pi}{T}$ in den obigen Gleichungen, der gröfste Werth der Oscillationsgeschwindigkeit eines leuchtenden Punktes oder Aethermoleculs, wird ihre *Vibrationsintensität*, die rectificirten Bogen $\frac{2\pi t}{T}$ oder $2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)$ aber, deren Halbmesser 1 ist, werden ihre *Phasen* zur Zeit t genannt, weil der Schwingungszustand eines leuchtenden Punktes oder Aethermoleculs, wie das eben angeführte Beispiel zeigt, von diesem Bogen abhängt.

Aus den Gleichungen (3) und (4) geht hervor, dafs zwar die Vibrationsintensität $\frac{2a'\pi}{T}$ eines Aethermoleculs von seiner Schwingungsdauer T, also auch von seiner Wellenlänge $\lambda = V.T$ abhängig sey, dafs aber die Schwingungsweite $s' = a'$ von der Wellenlänge nicht abhänge. Es kann also auch die Schwingungsweite der Molecule viel kleiner, als der vierte Theil der Wellenlänge, und eine ganze Schwingung eines Moleculs viel kleiner, als die ganze Wellenlänge seyn.

Unter dem *Gangunterschiede* zweier Strahlen von gleichen Wellenlängen oder der *Verzögerung* des einen gegen den anderen versteht man die Zahl der Wellenlängen oder

1) Eine von anderen Betrachtungen ausgehende Entwickelung der obigen Formeln findet man in einer Anmerkung von dem Herausgeber dieser Annalen Bd 23, S. 217.

gewisser Theile derselben, um welche der eine gegen den anderen zurückgeblieben ist, entweder weil er sich langsamer als der andere bewegt, oder weil er einen längeren Weg von der Lichtquelle aus zurückgelegt hat. Der Gangunterschied zweier Strahlen hängt mit ihrem *Phasenunterschiede* so zusammen, dafs die Phase sich für jede Wellenlänge um 2π ändert. Gehören z. B. zu dem einen Strahle 100, zu dem anderen $103\frac{1}{2}$ Wellenlängen, so ist $\frac{7}{2}$ Wellenlängen ihr Gang- und 7π ihr Phasenunterschied. Oder ist allgemein λ die Wellenlänge beider Strahlen, und δ der Unterschied in ihren Wegen, so hat ihr Gangunterschied $\frac{\delta}{\lambda}$ Wellenlängen, ihr Phasenunterschied aber ist $\frac{2\pi\delta}{\lambda}$. *Man erhält also den Phasenunterschied aus dem Gangunterschiede, wenn man letzteren mit 2π multiplicirt.*

Es ist ein bekannter Satz der Mechanik, dafs der Widerstand eines von einem und demselben Körper mit verschiedener Geschwindigkeit getroffenen Mittels im Quadrate der Geschwindigkeit wächst. So wird daher auch der Eindruck, den ein und derselbe homogene Strahl mit der Wellenlänge λ in verschiedenen Entfernungen von der Lichtquelle auf die Netzhaut macht, seine *Intensität* oder *Lichtstärke, dem Quadrate seiner Vibrationsintensität in beiden Entfernungen proportional seyn.* Ist diese $v = \frac{2a'\pi}{T}$ für die Entfernung 1, und $v' = \frac{2a''\pi}{T}$ für die Entfernung x, so verhalten sich also die Intensitäten J und J', wie $v^2 : v'^2$. Weil aber in den Werthen von v und v' nur die Schwingungsweiten a' und a'' verschieden sind, so verhalten *sich die Intensitäten eines homogenen Strahles in verschiedenen Entfernungen von der Lichtquelle auch wie die Quadrate seiner Schwingungsweiten.* Wird daher die Intensität J für die Schwingungsweite $a' = 1$ zur Einheit genommen, so ist, wenn die Schwingungsweite den Werth a'' erhalten hat, die Intensität $J' = a''^2$. *Es kann also die Intensität eines homogenen Strahles durch das Quadrat seiner Schwingungsweite bestimmt werden.*

Die Bewegung, die ein Aethermolecul durch beliebig viele, in parallelen Richtungen wirkende Anregungen erhält, ist in Folge des *Princips der Coïncidenz kleiner Bewegungen* der algebraischen Summe der einzelnen Anregungen gleich. Wirken daher auf ein Aethermolecul gleichzeitig zwei *ähnlich polarisirte und gleichfarbige* Wellensysteme ein, solche also, deren Schwingungen parallel und deren Wellenlängen gleich sind, und ist die Ausweichung aus der Gleichgewichtslage für das eine System:

$$s = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) = a \sin \xi,$$

und für das andere, wenn $\frac{\delta}{\lambda}$ den Gangunterschied beider, folglich $\frac{2\pi\delta}{\lambda} = \beta$ ihren Phasenunterschied bedeutet:

$$s' = a' \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} - \frac{\delta}{\lambda}\right) = a' \sin (\xi - \beta),$$

so ist die resultirende Ausweichung des von beiden Schwingungen angeregten Aethermoleculs:

$$(5) \quad S = s + s' = (a + a' \cos \beta) \sin \xi - a' \sin \beta \cos \xi,$$

und, wenn man $a + a' \cos \beta = A \cos \gamma$ und $a' \sin \beta = A \sin \gamma$ setzt:

$$S = A \sin \xi \cos \gamma - A \cos \xi \sin \gamma = A \sin (\xi - \gamma).$$

Es ist also A die aus dem Zusammentreffen der beiden Schwingungen resultirende Schwingungsweite, und ihr Quadrat oder die Intensität des von beiden Schwingungen angeregten Aethermoleculs:

$$(6) \quad J = A^2 (\cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma) = a^2 + a'^2 + 2 a a' \cos \beta,$$

der Winkel γ aber bestimmt durch die Gleichung:

$$\tang \gamma = \frac{A \sin \gamma}{A \cos \gamma} = \frac{a' \sin \beta}{a + a' \cos \beta}.$$

Man erhält daher *die Intensität eines von zwei ähnlich polarisirten und gleichfarbigen Strahlen angeregten Aethermoleculs, wenn man zur Summe der Quadrate der Schwingungsweiten beider Strahlen das doppelte Product derselben mit dem Cosinus ihres Phasenunterschiedes addirt.*

Haben die beiden componirenden Systeme denselben Phasenzustand, ist also $\beta = 0, = 2\pi, = 4\pi \ldots$, der Gangunterschied der beiden Systeme folglich entweder Null oder einer beliebigen Anzahl ganzer Wellenlängen gleich, so ist aus (5), da in diesem Falle $\sin\beta = 0$, und $\cos\beta = +1$:

$$S = (a + a') \sin \xi.$$

Die Ausweichung eines von zwei ähnlich polarisirten und gleichfarbigen Strahlen gleichzeitig angeregten Aethermoleculs wird also bei übereinstimmendem Phasenzustande der beiden Strahlen verstärkt, und wenn die Schwingungsweiten a und a' gleich sind, verdoppelt. Eine Folge dieser verstärkten Schwingungsweite ist aber eine gröfsere Intensität des Lichtes, indem z. B. im letzteren Falle aus (6) die Intensität $J = (a + a')^2 = 4a^2$ wird.

Ist dagegen der Phasenzustand der componirenden Systeme entgegengesetzt, ist also $\beta = \pi, = 3\pi, = 5\pi \ldots$, ihr Gangunterschied also einer ungeraden Anzahl von halben Wellenlängen gleich, so hat man aus (5), da in diesem Falle zwar wieder $\sin\beta = 0$, aber $\cos\beta = -1$ ist:

$$S = (a - a') \sin \xi,$$

und, wenn die Schwingungsweiten a und a' gleich sind:

$$S = 0.$$

Zwei ähnlich polarisirte und gleichfarbige Lichtstrahlen von entgegengesetztem Phasenzustande und von gleicher Schwingungsweite bringen also bei ihrem Zusammentreffen (ihrer *Interferenz*) ein Aethermolecul, welches sie gleichzeitig anregen, nicht aus seiner Gleichgewichtslage. Eine Folge dieser Ruhe des Moleculs ist aber Dunkelheit, indem alsdann aus (6) $J = (a - a')^2 = 0$ wird. Die schon von Grimaldi entdeckte Thatsache, dafs zwei zusammentreffende Lichtbündel Dunkelheit bewirken können, ist also eine nothwendige Folge aus der vibrirenden Bewegung des Aethers, der eben durch seine Vibrationen die Empfindung des Lichtes auf der Netzhaut unseres Auges in derselben Weise hervor-

ruft, wie in den Organen des Ohres durch die Schwingungen der Luft die Empfindung der Töne veranlaſst wird.

Ist die Zahl der ähnlich polarisirten und gleichfarbigen Strahlen, die ein und dasselbe Molecul anregen, gröſser als zwei, oder sind deren unendlich viele vorhanden, wie z. B. in dem Brennpunkte der Objectivlinse eines Fernrohres, wenn anders alle auf das Objectiv parallel einfallenden Strahlen gleichfarbig und ähnlich polarisirt sind, so läſst sich die resultirende Schwingungsweite des Moleculs, und aus dieser seine Lichtstärke ganz in derselben Weise bestimmen. Würde ein und dasselbe Molecul z. B. von drei Strahlen getroffen, deren Schwingungsgleichungen seyn mögen:

$$s' = a' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x'}{\lambda}\right) = a' \sin(\xi - \beta')$$

$$s'' = a'' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x''}{\lambda}\right) = a'' \sin(\xi - \beta'')$$

$$s''' = a''' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x'''}{\lambda}\right) = a''' \sin(\xi - \beta'''),$$

so ist die resultirende Ausweichung

$$\begin{aligned} S &= s' + s'' + s''' \\ &= \sin\xi\,(a' \cos\beta' + a'' \cos\beta'' + a''' \cos\beta''') \\ &\quad - \cos\xi\,(a' \sin\beta' + a'' \sin\beta'' + a''' \sin\beta'''), \end{aligned}$$

oder, wenn man, wie bei zwei componirenden Systemen,

$$(7)\quad a' \cos\beta' + a'' \cos\beta'' + a''' \cos\beta''' = \int a \cos\beta = A \cos\gamma$$

$$(8)\quad a' \sin\beta' + a'' \sin\beta'' + a''' \sin\beta''' = \int a \sin\beta = A \sin\gamma$$

setzt:

$$S = A \sin(\xi - \gamma),$$

und die Intensität

$$\begin{aligned} (9)\qquad J = A^2 &= \left(\int a \cos\beta\right)^2 + \left(\int a \sin\beta\right)^2 \\ &= (a' \cos\beta' + a'' \cos\beta'' + a''' \cos\beta''')^2 \\ &\quad + (a' \sin\beta' + a'' \sin\beta'' + a''' \sin\beta''')^2, \end{aligned}$$

der Winkel γ aber bestimmt durch die Gleichung:

$$\tang\gamma = \frac{\int a \sin\beta}{\int a \cos\beta}.$$

Sind allgemein $n+1$ componirende Systeme vorhanden, und bilden ihre Phasen die arithmetische Reihe

$\xi - \beta', \; \xi - \beta' - \varepsilon, \; \xi - \beta' - 2\varepsilon \ldots\ldots \xi - \beta' - n\varepsilon,$

während sie alle dieselbe Schwingungsweite A haben, so dafs in (7) und (8) $\beta' = \beta', \; \beta'' = \beta' + \varepsilon, \; \beta''' = \beta' + 2\varepsilon \ldots.,$ und $a' = a'' = a''' \ldots = A$, wie diefs bei der Anwendung dieser Formeln der Fall seyn wird, so ist bekanntlich:

$$(10) \quad \int A \cos\beta = A \left\{ \cos\beta' + \cos(\beta' + \varepsilon) \ldots + \cos(\beta' + n\varepsilon) \right\}$$

$$= \frac{A \sin(n+1)\frac{\varepsilon}{2}}{\sin\frac{\varepsilon}{2}} \cos\left(\beta' + \frac{n\varepsilon}{2}\right)$$

$$(11) \quad \int A \sin\beta = A \left\{ \sin\beta' + \sin(\beta' + \varepsilon) \ldots. + \sin(\beta' + n\varepsilon) \right\}$$

$$= \frac{A \sin(n+1)\frac{\varepsilon}{2}}{\sin\frac{\varepsilon}{2}} \sin\left(\beta' + \frac{n\varepsilon}{2}\right),$$

folglich

$$(12) \qquad J = \left(\int A \cos\beta\right)^2 + \left(\int A \sin\beta\right)^2$$

$$= \frac{A^2 \sin^2 (n+1)\frac{\varepsilon}{2}}{\sin^2\frac{\varepsilon}{2}}$$

$$S = J^{\frac{1}{2}} \sin(\xi - \gamma) = \frac{A \sin(n+1)\frac{\varepsilon}{2}}{\sin\frac{\varepsilon}{2}} \sin(\xi - \gamma)$$

$$\tang\gamma = \frac{\int A \sin\beta}{\int A \cos\beta} = \tang\left(\beta' + \frac{n\varepsilon}{2}\right),$$

so dafs $\gamma = \beta' + \frac{n\varepsilon}{2}$, und daher auch:

$$(13)\qquad S = \frac{A \sin (n+1)\frac{\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}} \sin\left(\xi - \beta' - \frac{n\varepsilon}{2}\right).$$

Haben endlich $m+1$ zusammentreffende Strahlen die Schwingungsgleichungen:

$$(14)\qquad \begin{aligned} s' &= A \sin \varphi' \sin(\xi - \beta') \\ s'' &= A \sin(\varphi' + \eta) \sin(\xi - \beta' - \theta) \\ s''' &= A \sin(\varphi' + 2\eta) \sin(\xi - \beta' - 2\theta) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ s_{m+1} &= A \sin(\varphi' + m\eta) \sin(\xi - \beta' - m\theta), \end{aligned}$$

so ist

$$\int A \cos \beta = A \sin \varphi' \cos \beta' + A \sin(\varphi' + \eta) \cos(\beta' + \theta) \ldots$$

$$\int A \sin \beta = A \sin \varphi' \sin \beta' + A \sin(\varphi' + \eta) \sin(\beta' + \theta) \ldots$$

Da aber

$$\sin \mu \cos \nu = \tfrac{1}{2} \sin(\nu + \mu) - \tfrac{1}{2} \sin(\nu - \mu)$$
$$\sin \mu \sin \nu = \tfrac{1}{2} \cos(\nu - \mu) - \tfrac{1}{2} \cos(\nu + \mu),$$

so ist auch

$$\int A \cos \beta = \frac{A}{2} \left\{ \begin{array}{l} \sin(\beta' + \varphi') + \sin(\beta' + \varphi' + \theta + \eta) \ldots \\ -\sin(\beta' - \varphi') - \sin(\beta' - \varphi' + \theta - \eta) \ldots \end{array} \right\}$$

$$\int A \sin \beta = \frac{A}{2} \left\{ \begin{array}{l} \cos(\beta' - \varphi') + \cos(\beta' - \varphi' + \theta - \eta) \ldots \\ -\cos(\beta' + \varphi') - \cos(\beta' + \varphi' + \theta + \eta) \ldots \end{array} \right\},$$

und wenn man diese Reihen nach den Formeln in (11) und (10) summirt, indem man $\beta' + \varphi'$ oder $\beta' - \varphi'$ statt β', $\theta + \eta$ oder $\theta - \eta$ statt ε, und m statt n setzt:

$$\int A \cos \beta = \frac{A}{2} \left\{ \frac{\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta+\eta)\right)}{\sin \frac{\theta+\eta}{2}} \sin\left(\beta' + \varphi' + \frac{m}{2}(\theta+\eta)\right) \right.$$
$$\left. - \frac{\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta-\eta)\right)}{\sin \frac{\theta-\eta}{2}} \sin\left(\beta' - \varphi' + \frac{m}{2}(\theta-\eta)\right) \right\}$$

$$\int A \sin\beta = \frac{A}{2}\left\{\frac{\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta-\eta)\right)}{\sin\frac{\theta-\eta}{2}}\cos\left(\beta'-\varphi'+\frac{m}{2}(\theta-\eta)\right)\right.$$
$$\left.-\frac{\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta+\eta)\right)}{\sin\frac{\theta+\eta}{2}}\cos\left(\beta'+\varphi'+\frac{m}{2}(\theta+\eta)\right)\right\},$$

so dafs endlich die Intensität

$$(15) \qquad J = \left(\int A\cos\beta\right)^2 + \left(\int A\sin\beta\right)^2$$
$$= \frac{A^2}{4}\left\{\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta+\eta)\right)}{\sin^2\frac{\theta+\eta}{2}} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta-\eta)\right)}{\sin^2\frac{\theta-\eta}{2}}\right.$$
$$\left.-\frac{2\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta+\eta)\right)\sin\left(\frac{1}{2}(m+1)(\theta-\eta)\right)}{\sin\frac{\theta+\eta}{2}\sin\frac{\theta-\eta}{2}}\cos(2\varphi'+m\eta)\right\}.$$

Die Gleichungen (9), (12), (13) und (15) sind es, durch welche man die Gestalt und Farbe der von Fraunhofer, John Herschel und Schwerd beobachteten Beugungsfiguren als nothwendig in der Undulationstheorie begründet nachweisen kann.

Die Beugung durch einen Spalt.

Die *Seitenbilder* (*Beugungsspectra*), die *homogenes* durch einen Spalt gebeugtes Licht in einem Fernrohre giebt, die man selbst mit unbewaffneten Augen sieht, wenn man ein auf Glas geklebtes Staniolblättchen mit der scharfen Spitze eines Federmessers ritzt, und durch den so entstandenen Spalt einen intensiven homogenen Lichtpunkt betrachtet, lassen sich, wenn es nicht auf die Kenntnifs aller dabei obwaltenden Gesetze ankommt, selbst ohne Rechnung erklären.

Es sey (Fig. 4. Taf. II.) pq die horizontale Projection eines vor das unbewaffnete Auge oder das Objectiv eines Fernrohres gebrachten Schirmes, und ab die horizontale (und sehr

sehr vergröfserte) Projection eines in demselben befindlichen verticalen Spaltes, so werden, wenn der homogene Lichtpunkt in weiterer Entfernung leuchtet, die von ihm ausgehenden Strahlen in parallelen Richtungen in *ab* ankommen, und zwar, wenn sie den Spalt senkrecht treffen, in gleichen Phasenzuständen. Diese Richtungen und gleichen Phasen behalten sie aber auch nach ihrem Durchgange durch den Spalt bei, und werden daher, wenn sich hinter *ab* die Objectivlinse *L* eines Fernrohres befindet, in dem Brennpunkte derselben ein helles Bild *F* geben, welches das Auge durch das Ocular des Fernrohres vergröfsert sieht. Fallen die Strahlen unmittelbar in das Auge, so wird die Krystall-Linse die Stelle des Objectivs vertreten und das Bild auf die Netzhaut werfen.

In Folge des Huygens'schen Princips pflanzen aber die in *ab* ankommenden Strahlen die Aetherbewegung nicht blofs in der gegen *ab* senkrechten, sondern auch in jeder anderen Richtung fort, so dafs sich unter den von *ab* ausgehenden parallelen, und seitwärts gerichteten Strahlen (Fig. 4. Taf. II.) *ah*, *bg*... auch solche befinden werden, deren Gangunterschied *bc* eine halbe Wellenlänge beträgt. Diese Randstrahlen (und die ihnen zunächst liegenden) werden daher bei ihrer Interferenz sich gegenseitig vernichten, wodurch das von den wirksam bleibenden Strahlen im Brennpunkte der Objectivlinse *L* entstehende Bild *f* weniger intensiv, als das directe *F* wird.

Beträgt der Gangunterschied (Fig. 5. Taf. II.) *bc* der Randstrahlen *ah* und *bg* eine ganze Wellenlänge, so werden alle in dieser Richtung gebeugten Strahlen ihre Lichtwirkung zerstören. Denn theilt man diese Strahlen durch *em* in zwei Hälften, so vernichtet sich *em* mit *ah*, weil ihr Gangunterschied eine halbe Wellenlänge ist. Denselben Gangunterschied haben aber auch der erste, zweite, dritte u. s. w. Strahl in der einen Hälfte, und der erste, zweite, dritte u. s. w. in der anderen. Es wird also der Lichtstreifen, der von der Mitte des Hauptbildes (Fig. 4. Taf. II.) *F* aus durch die stätig auf einander folgenden hellen Punkte

gebildet wird, erst dann eine dunkle Unterbrechung f' haben, wenn der Gangunterschied der abgelenkten Randstrahlen einer ganzen Wellenlänge gleich ist.

Beträgt der Gangunterschied (Fig. 6 Taf. II.) bc der Randstrahlen drei halbe Wellenlängen, so theile man die abgelenkten Strahlen durch em und $e'm'$ in drei gleiche Theile, und man sieht, dafs sich nach dem vorigen Falle die Lichtwirkung in zwei Dritteln der Strahlen vernichtet, dafs also in dem Fernrohre ein Bild (Fig. 4. Taf. II.) f'' entstehen mufs, dessen Intensität noch geringer ist, als in dem Falle, wenn der Gangunterschied der Randstrahlen nur eine halbe Wellenlänge beträgt.

Fährt man so fort, den Gangunterschied immer um eine halbe Wellenlänge wachsen zu lassen, so überzeugt man sich, dafs der auf der Länge des Spaltes senkrechte Lichtstreifen von dunkleren Stellen unterbrochen seyn mufs, wie es der Erfahrung gemäfs ist.

(Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die Wirkung des Erwärmens und des Erschütterns der Elektroden auf die Stromstärke; von W. Beetz.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 26. Oct. 1849.)

Nach einem, von Hrn. de la Rive[1]) angestellten Versuch wächst die Stärke eines durch zwei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure geschlossenen galvanischen Stromes weit stärker, wenn man die negative Elektrode erhitzt, als wenn die positive. Der genannte Physiker verband eine schwach geladene Volta'sche Säule von 4 Paaren mit Platinstreifen, welche zuerst eine Srecke horizontal liefen,

1) *Bibl. univ. VII.* 388.* Diese Ann. XLII. 100.*

dann aber rechtwinklicht umgebogen waren und in die Leitungsflüssigkeit tauchten. Die Erwärmung beider Elektroden durch Spirituslampen, welche unter den horizontalen Theil gesetzt waren, trieb die Nadel eines in den Strom geschalteten Galvanometers von 12° auf 30°; wurde die Lampe von der positiven Elektrode fortgenommen, so blieb der Strom auf 30°, während er durch die Abkühlung der negativen Elektrode auf 12° zurückgeführt wurde. Hrn. Faraday [1]), der diese Erscheinung für unverträglich mit dem Charakter des Stromes hielt, gelang die Wiederholung des Versuches nur unvollkommen; durch die Erhitzung jeder der beiden Elektroden stieg die Stromstärke; bald mehr durch Erhitzung der einen, bald mehr der andern; im allgemeinen wirkte die Erwärmung der negativen etwas günstiger. Dagegen bestätigte Hr. Vorsselman de Heer [2]) den de la Rive'schen Versuch, und fügte noch eine ähnliche Beobachtung hinzu: die nämlich, dafs auch eine Erschütterung der positiven Elektrode fast gar keine Veränderung in der Stromstärke hervorbrachte, während er durch Erschütterung der negativen Elektrode einer fünfpaarigen, mit reinem Wasser geladenen Volta'schen Säule den Strom von 34° auf 40°, und nachdem er durch längere Dauer geschwächt worden war, von 16 auf 38°, von 4 auf 32° steigen sah. Bei Kupferdrähten fand dasselbe statt, nur in geringerem Grade. Indem Hr. Vorsselman de Heer den von de la Rive gezogenen Schlufs: die Wärme habe keinen Einflufs auf den Uebergang eines Stromes aus einem Metalle in eine Flüssigkeit, wohl aber befördere sie den Uebergang aus der Flüssigkeit in das Metall, verwarf; nahm er als Grund der Erscheinung die Wirkung des Erwärmens oder Erschütterns auf die Polarisation an. Durch beide Mittel werden die abgeschiedenen Bestandtheile von den Elektroden entfernt, so dafs keine Stromverstärkung stattfinden kann, wenn an einer Elektrode keine Substanz ausgeschieden worden ist.

1) *Exper. Res.* §. 1637.*
2) Diese Ann. XLIX. 109.*

Der Gedanke dieser Erklärung, welche für die verschiedene Wirkung des Erschütterns der Kupfer- oder der Zinkplatte einer Zinkkupferkette schon in ähnlicher Weise von Hrn. Munk af Rosenschöld[1]) gegeben war, ist gewifs der natürlichste; aber, um bei dem am häufigsten betrachteten Falle, in welchem Platinelektroden in verdünnte Schwefelsäure tauchen, stehen zu bleiben, sollte man doch glauben, die Polarisation einer Platinplatte durch Wasserstoff müsse, um die Erscheinung hervorzurufen, bedeutend gröfser seyn, als die durch Sauerstoff. Nun glaube ich durch einen vor kurzem veröffentlichen Aufsatz[2]) genügend bewiesen zu haben, dafs beide Polarisationen nahezu als gleich zu betrachten sind. Wie hat man also jenen Versuch zu erklären?

Mit dem Erschüttern anfangend, überzeugte ich mich zuerst, dafs die Stromverstärkung einer Verminderung der Polarisation zuzuschreiben sey, indem ich verschiedene Metalle als Elektroden, verschiedene Flüssigkeiten als Elektrolyte wählte. Hier einige meiner Versuche, wobei der Strom einer einfachen Grove'schen Kette durch die Elektroden so lange geschlossen blieb, bis an einem Galvanometer die Nadel ein Minimum erreicht hatte. Da die Ströme sehr verschiedene, zum Theil bedeutende, absolute Stärke hatten, so wurde in der Regel das Galvanometer nur in einer Nebenschliefsung angewandt, und da es hier nur auf relative Angaben ankommt, so sind die Zweigdrähte ganz verschieden gewählt, wie sie gerade eine passende Ablenkung erzeugten. Die einzelnen Versuche sind also gegeneinander nicht vergleichbar.

Metall.	Flüssigkeit.	Ablenkung. Minim.	Nach Erschütterung d. — Elektr.	+ Elektr.
Platin	verd. Schwefels.	52	geg. d. Hemm.	58
		52	desgl.	57
		47	desgl.	57
Kupfer	Kupfervitriol	2	$2\frac{1}{2}$	9
		2	$2\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$
		2	$2\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$

1) Diese Ann. XLIII. 461.*
2) Diese Ann. LXXVIII. 35.*

Metall.	Flüssigkeit.	Ablenkung. Minim.	Nach Erschütterung d. — Elektr.	+ Elektr.
Dieselben Kupferplatten mit einander vertauscht	Kupfervitriol	2	3	10
		2	3	13
		2	3	13
Silber	Salpeters. Silber	5	5	5
		6	6	7
		5	5	6
Platin	verd. Schwefs.	32	gegen d. Hemm.	38
		32	desgl.	42
Platin	conc. Salzsäure	43	50	43
		43	52	44
		43	52	44
Platin	verd. Salzsäure	10	24	13
		10	21	13½
		10	21	13½
		(beide erschüttert:		27)
Platin	{ + in Salpetersäure { — in verd. Schwefels.	60	59	61
		60	58	61
		52	50	54
		53	49	55
		10	8½	11
		9½	8	11
Platin	conc. Salzsäure	4	6½	5½
(mit einer Daniell'schen Kette)		4	21	6½
		4	19	5½
		4	18½	5½
		8½	gegen d. Hemm.	19
		9	desgl.	20
		7	desgl.	20

Man sieht im Allgemeinen aus diesen Versuchen, dafs allerdings die Erschütterung in den Fällen am stärksten wirkt, in welchen die erschütterte Elektrode am kräftigsten polarisirt ist; mit einziger Ausnahme der Polarisation des

Platins durch Sauerstoff, von der weiter unten die Rede seyn wird. Man sieht ferner, dafs die Polarisation von Kupfer, das als positiver Pol in Kupfervitriollösung dient, nicht $=0$ zu setzen ist, während am negativen Pol wirklich fast gar keine Ladung stattfindet. Hier wirkt daher gerade die Erschütterung der Anode stärker. Beim Silber findet dasselbe, aber in geringerem Maafse statt. Eine Platinplatte in concentrirter Salpetersäure als Kathode angewandt, ist ebenfalls nicht neutral, sie wird vielmehr sogar im entgegengesetzten Sinne polarisirt, durch Ausscheidung von salpetrichter Säure; in Folge dieser Ausscheidung erhält die Grove'sche Kette ihre bedeutende elektromotorische Kraft, und wird die Stromstärke durch Erschütterung einer solchen Kathode sogar geschwächt.

Was nun die bedeutend vorherrschende Wirkung des Wasserstoffs vor dem Sauerstoff betrifft, so ist dieselbe in der That nicht immer vorhanden. Hr. de la Rive bemerkt, man müsse zum Gelingen des von ihm beschriebenen Versuches schwache Ströme anwenden. Diefs hat nicht nur darin seinen Grund, dafs man die Veränderungen an starken Strömen weniger bemerkt, sondern in der That sind bei ihnen die Verstärkungen, welche das Erwärmen der beiden Elektroden erzeugt werden, nahezu gleich. Hier ein paar Versuche, bei denen zuerst die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt, und dann während der Abkühlung, Ablenkung und Temperaturen abgelesen wurden, weil diefs mit gröfserer Sicherheit geschieht, als während der Erwärmung. Die Platinelektroden tauchten jede in ein Reagenzglas mit verdünnter Schwefelsäure; beide Gläser waren durch eine umgekehrte *U*-förmige, ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte, Röhre, deren Enden wieder aufwärts gebogen waren, und deren horizontaler Theil etwa 3 Zoll lang war, mit einander verbunden. Die Veränderung in der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit konnte so gut wie keinen Erfolg haben, weil gleich von vorn herein ein bedeutender Widerstand in die Kette geschaltet war. Das Glas, welches seine Temperatur (22 bis 23°) behalten

sollte, war stets von einer gröfseren Wassermasse dieser Temperatur umgeben.

2 Grove'sche Ketten.

Positive Elektrode.		Negative Elektrode.	
Temperatur.	Ablenkung	Temperatur.	Ablenkung
100°	57$\frac{3}{4}$	100°	55°
88	57	88	54
77	56	78	53
69	55	69	52
63	54	60	51
57	53	52	50
51	52	44	49
46	51	36$\frac{1}{2}$	48
37	50	30	47
31	49	25	46
25	48	22	45$\frac{1}{2}$
22	47$\frac{1}{2}$		

1 Grove'sche Kette.

100	10		32
90	9		26
80	8		21
70	7		18
60	6$\frac{1}{2}$		15
50	6		12
40	5$\frac{1}{2}$		9
30	5		6
23	4$\frac{1}{2}$		4$\frac{1}{2}$

Bei Anwendung der zwei Grove'schen Ketten gehen die Veränderungen nahe einander parallel, bei der einfachen Kette dagegen ist der Unterschied ganz bedeutend. Aehnlich ist der Unterschied starker und schwacher Ströme beim Erschüttern der Elektroden. Wenn ich zwei Grove'sche Ketten anwandte, und den Strom durch Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure schlofs, so fand ich:

Ablenkung.	Nach Erschütterung der	
Minimum.	— Elektr.	+ Elektr.
45	46	46
19	$19\frac{1}{2}$	$19\frac{1}{2}$.

Wenn aber dabei der Strom dadurch geschwächt wurde, dafs die Leitungsflüssigkeit nur destillirtes Wasser war:

5	8	12
4	$8\frac{1}{2}$	16
$4\frac{1}{2}$	8	17.

Faraday experimentirte mit zweien Platinzinkketten; sein Strom war daher weit stärker, als die, welche de la Rive und Vorsselman de Heer anwandten, daher konnte er den Versuch nicht vollständig nachmachen.

Zur genauen Erklärung dieses obwaltenden Unterschiedes müfste man das Gesetz kennen, nach welchem die Polarisation jeder der beiden Elektroden von der Stromstärke abhängig ist. Solche Versuche liegen leider noch nicht vor, und dürften auch mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, da selbst die bis jetzt vorhandenen Messungen über die einzelnen Polarisationen bei ihrem Maximum noch Manches zu wünschen übrig lassen. Ich glaube mir aber einen ungefähren Begriff von der Sache machen zu können. Sobald durch den schwächsten Strom die ersten Gasmengen an den Elektroden entwickelt sind, bilden dieselben eine Gaskette, welche man als das Polarisationsminimum betrachten kann. Nach meinen Versuchen [1]) wird die elektromotorische Kraft Platin-Wasserstoff durch 20,13, die Platin-Sauerstoff durch 3,85 ausgedrückt. In derselben Einheit würde das Polarisationsmaximum jedes der beiden Gase etwa 26° seyn, und da sich mit steigender Stromstärke die Polarisation gewifs asymptotisch ihrem Maximum nähert, so werden die beiden Curven etwa die in Fig. 12. Taf. I. gezeichnete Gestalt haben, wo die Curve *H* für den Wasserstoff, *O* für den Sauerstoff gilt. Wird nun durch Erschüttern oder Erwärmen bei einer Stromstärke, welche der Abscisse *a* entspricht, eine oder die andere

1) Diese Ann. LXXVII. 504.

Polarisation geschwächt, so wird beidemal nahezu dieselbe Stromverstärkung eintreten müssen, weil die Polarisationen nahezu gleich sind. Wird die Erschütterung oder Erwärmung aber bei einer Stromstärke *b* vorgenommen, wo die beiden Polarisationen sehr verschieden sind, so muſs die Veränderung in der Polarisation durch Wasserstoff einen bedeutend überwiegenden Ausschlag geben.

Es schien mir bei dieser Gelegenheit nicht ohne Intresse, das Gesetz kennen zu lernen, nach welchem die beiden Polarisationen durch Sauerstoff und durch Wasserstoff nach Oeffnung der Kette verschwinden. Ich verband eine zweipaarige Grove'sche Säule durch eine Wippe mit zweien, in verdünnte Schwefelsäure tauchenden Platinelektroden. Nachdem die Elektrolyse einige Zeit hindurch gedauert hatte, wurde durch Umschlagen der Wippe eine der Elektroden durch ein Galvanometer mit einer neutralen Platinplatte verbunden. Das Umschlagen geschah in verschiedenen Zeiten nach der Unterbrechung des Stromes; diese Zeiten wurden an einer Sekundenuhr abgelesen, und sind in die folgende Tabelle aufgenommen:

Positive Elektrode.

Zeit.	Ausschlag.	Mittel $= \alpha$.	sin $\frac{1}{2}\alpha$.
sogleich	23°, 20°, 18°, 22°	20° 45′	18,0
5″	2½, 2½,	2 30	2,2
20	2	2	1,7
10	2, 2½	2 15	4,4
15	2	2	1,7
1	10, 8, 10	9 20	8,2
2	7, 6	6 30	5,7
30	2	2	1,7
3	5	5	4,4
25	2	2	1,7.

Negative Elektrode.

Zeit.	Ausschlag.	Mittel $= \alpha$.	sin $\frac{1}{2}\alpha$.
sogleich	29, 29	29	25,0
15	14, 15	14 30	12,6
5	16, 17	16 30	14,3

Zeit.	Ausschlag	Mittel = α	sin ½ α.
10″	15°, 15°	15°	13,0
20	14 14	14	12,2
1	25	25	21,6
2	21	21	18,2
3	19	19	16,5
30	13	13	11,3
25	13, 5	13 30′	11,8

Ich habe die Beobachtungen in der Reihenfolge gegeben, in welcher sie angestellt wurden, der sin. des halben Ausschlagswinkels stellt die Stärke der Polarisation vor. Die so gefundenen Werthe, welche keineswegs den Anspruch machen, für genaue Messungen zu gelten, sind also

nach	0″,	1,	2,	3,	5,	10,	15,	20,	25,	30
$O =$	18,0,	8,2,	5,7	4,4,	2,2,	2,0,	1,7,	1,7,	1,7,	1,7
$H =$	25,0,	21,6,	18,2	16,5,	14,3,	13,0,	12,6,	12,2,	11,8,	11,3

und sind in Fig. 13. Taf. I. eingezeichnet. Die Curven beginnen bei der Abscisse 0 nicht in demselben Punkt, offenbar, weil schon während des Umschlagens der Wippe einige Zeit verloren ist. Die punktirten Verlängerungen bezeichnen den wahrscheinlichen Gang der Curven während dieser Zeit (vielleicht ½ Sekunde). Die Beobachtungen zeigen, wie viel nachhaltiger die Polarisation durch den Wasserstoff ist, als die durch den Sauerstoff. Schon nach kurzer Zeit nähert sich das Verhältnifs der Ladungen dem der entsprechenden elektromotorischen Kräfte.

Aufser dem Sauerstoff und Wasserstoff läfst sich nicht gut eine andere Gasart, als das Chlor, auf die Veränderungen untersuchen, welche seine polarisirende Kraft durch die Einwirkung des Erschütterns oder Erwärmens erleidet. Bekanntlich hat das Chlor in der Gaskette eine starke negative Wirkung, so dafs sich nach meinen Versuchen an Platinplatten die Kraft Chlor-Platin durch 11,36 bezeichnen läfst, während Sauerstoff-Platin nur =3,85 und Platin-Wasserstoff =20,13 ist. Es ist daher sehr auffallend, dafs Lenz und Saveljev die Polarisation durch

Chlor nahezu = 0 fanden; ich weiſs hierfür nur die Erklärung zu geben, daſs sich das Chlor, welches unter gewöhnlichen Umständen die Platinplatten in freier Gestalt umgiebt, wie in der Gaskette, durch die Attraction, welche bei der Elektrolyse die Anode auf dasselbe ausübt, chemisch mit dem Platin verbindet; hierdurch verhält sich eine durch Chlor polarisirte Platinplatte etwa wie eine durch Sauerstoff polarisirte Kupferplatte. Ganz ohne polarisirende Wirkung scheint indeſs das Chlor doch nicht zu seyn, denn sowohl das Erschüttern als das Erwärmen der Anode verstärkt den Strom, wenn der Elektrolyt concentrirte Salzsäure ist. Die erstgenannte Wirkung sieht man in den oben angeführten Versuchen, besonders wenn der Strom sehr schwach war, was hier durch Anwendung einer einfachen Daniell'schen Kette bewirkt wurde; die Wirkung ist jedoch sehr untergeordnet im Verhältniſs zu der, welche das Erschüttern der Kathode hervorbringt. Anders fand ich es beim Erwärmen. Die Stromstärke, welche bei gewöhnlicher Temperatur am Galvanometer 2° Ablenkung gab, veränderte sich beim Erwärmen der einzelnen Elektroden folgendermaſsen:

	Positive Elektrode.	Negative Elektrode.
Temper.	Ablenkung.	
64°	15°	8°
55	11	6
45	8	$4\frac{1}{2}$
35	5	3
25	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$.

Das Erwärmen der Anode wirkte also hier sogar stärker, offenbar, weil die chemische Einwirkung des Chlors auf das Platin dadurch begünstigt, und die noch vorhandene Polarisation mehr geschwächt wurde, als die Polarisation durch Wasserstoff.

Schlieſslich noch einige Bemerkungen über die quantitative Bestimmung der Polarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Versuche über

diesen Gegenstand sind bis jetzt nur verheifsen, aber noch nicht veröffentlicht[1]). Ich selbst habe schon im December des Jahres 1848 der physikalischen Gesellschaft eine Versuchsreihe mitgetheilt, aber bisher nicht veröffentlicht, weil mir meine Methode nicht vorwurfsfrei schien. Platinplatten wurden durch eine dreipaarige Grove'sche Säule polarisirt, und dann durch eine Wippe schnell mit einem Galvanometer und derselben Säule so verbunden, dafs man durch die Compensationsmethode das Verhältnifs der Polarisationskraft zur Kraft der Säule finden konnte. Diese Methode schien deshalb besonders anwendbar, weil sie die Kenntnifs des Leitungswiderstandes der zu messenden Kette, welcher sich bei den vorliegenden Versuchen beständig verändert, ganz unnöthig macht. Auf die angegebene Weise erhielt ich aber immer sehr ungleiche Resultate, selbst nachdem ich die Wippe mit einer Feder versehen hatte, durch welche sie in der Regel in der zuerst beschriebenen Lage gehalten wurde, aus welcher sie dann durch einen momentanen Anstofs in die zweite Lage gebracht wurde. Ich konnte auf diesem Wege durchaus nicht immer ein gleichschnell vorübergehendes Eintauchen der auf der zweiten Seite schliefsenden Drähte der Wippe hervorbringen. Defshalb brachte ich eine kleine Vorrichtung an, welche sehr gute Dienste leistete: Die Wippe schaltete in ihrer ersten Stellung einen Draht mit in den Strom, welcher einen Eisenstab (Fig. 14. Taf. I.) umwandt. Ein kleiner Eisenanker *e* war durch einen federnden Stahlbogen an einer Klemmschraube *a* befestigt, und trug am andern Ende einen Platindraht *d*, dessen Spitze gegenüber eine Platinplatte *c* an einer Klemmschraube *b* befestigt war. Ein Leitungsdraht des Galvanometers war unterbrochen, und wurden seine freien Enden in *a* und *b* eingefügt. Lag die Wippe in ihrer ersten Stellung, so wurde *e* vom Elektromagneten angezogen; beim Umlegen der Wippe liefs der Anker durch die Kraft der Feder los, und die Spitze *d* schlug gegen die Platte *c*, um den Strom im Galvanome-

1) Von Becker, vergl. Liebig-Kopp's Jahresb. 1847 u. 48. 297.*

terdrahte zu schliefsen. Durch Hin- und Herrücken des Magnets kommt man bald dahin, dafs diese Schliefsung möglichst gleichzeitig mit dem Eintauchen der Wippendrähte in der zweiten Lage geschieht, und dafs die Spitze *d* nur einmal gegen die Platte schlägt, auch wenn der Eisenstab wieder durch Schliefsen des Stromes magnetisirt wird. Auf diese Weise erhielt ich sehr gut untereinanstimmende Resultate, da jetzt die Messung immer durch ganz gleichmäfsiges und nur momentanes Schliefsen der Leitungen bewerkstelligt wurde. Aber die Polarisation wird nicht während sie entsteht, sondern kurze Zeit nach Oeffnung des Stromes gemessen, und daher bekommt man nicht die Polarisationsmaxima, sondern Werthe, welche zugleich von der Haltbarkeit der Polarisation abhäng sind. Deshalb habe ich bisher angestanden meine Resultate zu veröffentlichen. Seit jener Zeit sind mir Versuche von Robinson[1]) bekannt geworden, welche die Polarisation für drei Temperaturen messen, nämlich für 61°,2 F., 135°,4 und 201°,2. Aus diesen Versuchen ersehe ich, dafs sie dasselbe Gesetz der Polarisationsabnahme mit der Temperatur liefern, wie die meinigen, und da die letzteren zahlreicher sind, so theile ich die Ergebnisse derselben hier mit. Das Maafs ist das von mir früher angegebene[2]), in welchem die Kraft einer Grove'schen Kette ungefähr = 41 ist.

t	k	t	k
$t = 20°$	$k = 47,4$	$t = 53°$	$k = 45,0$
25	47,5	60	44,8
27	47,3	64	44,6
30	46,9	68	44,3
31	46,2	80	43,6
32	46,1	81	42,1
43	45,9	97	41,1
52	45,3	100	40,7.

Nach diesen Zahlen nimmt die Ladung in einer fast geraden Linie ab, wenn man die Flüssigkeit von der ge-

1) *Transact. of the Irish. Acad. XXI.* 297.*
2) Diese Annal. LXXVII. 496.*

wöhnlichen Temperatur bis zum Siedepunkte erwärmt. Zum Vergleich stelle ich die Messungen des Hrn. Robinson mit meinen der Temperatur nach zunächst liegenden zusammen, indem ich dieselben auf meine Einheit übertrage.

Nach Robinson.		Uebertragen.	Gefunden.	
$t = 16^{\circ}$	$k = 598,9$	47,4	47,4	$t = 20$
57,5	567,6	44,9	44,8	60
94	531,0	41,9	41,1	97

Die Uebereinstimmung ist für solche Art von Versuchen hinreichend. Man sieht, dafs die Polarisation gar nicht sehr stark mit wachsender Temperatur abnimmt, und dafs das Gesetz der Abnahme nahezu dasselbe ist, man mag vom Polarisationsmaximum, oder von einem etwas geringeren Grade ausgehen. Bei meinen Versuchen ist die Ladung beim Siedepunkte ungefähr gleich der Kraft einer Grove'schen Kette, nach Robinson ist das Polarisationsmaximum bei dieser Temperatur im Verhältnifs 1,08 : 1 gröfser als dieselbe.

Diese ungefähren Angaben werfen einiges Licht auf einen Versuch, welchen Hr. Poggendorff[1]) mitgetheilt hat. Wenn die als Elektrolyt dienende verdünnte Schwefelsäure bis zum Sieden erwärmt wurde, so war eine einfache Daniell'sche Kette immer noch nicht im Stande, dieselbe zwischen Platinelektroden zu zersetzen, während eine Grove'sche Kette schon bei 70 bis 80° C. eine merkliche Zunahme der Gasentwickelung zeigte, und endlich die Flüssigkeit an den Elektroden zum starken Sieden brachte, noch ehe Dampfblasen vom Boden des Gefäfses aufstiegen. — Die Kraft einer Daniell'schen Kette ist in meiner Einheit ungefähr = 23,7 d. h. gleich der elektromotorischen Kraft Wasserstoff-Sauerstoff oder dem Polarisationsminimum an Platinplatten. Die eben anfangende Elektrolyse mufs also die Kraft einer Daniell'schen Kette aufheben, und den Strom verschwinden lassen. Wird durch die Erwärmung die Polarisation vermindert, so wird der Strom der Daniell'schen Kette immer noch im Stande

1) Diese Ann. LXX. 199 *

seyn das neue Polarisationsminimum um die unbedeutende Gröfse zu überschreiten, welche die Ladung der eigenen Kraft der Kette gleich macht. Bei der Grove'schen Kette ist dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur die Polarisation kleiner als die Kraft der Kette, so dafs eine sichtbare Elektrolyse stattfindet. Das Erhitzen bis zum Siedepunkte vermindert die Ladung noch etwa um $\frac{1}{7}$ der Kraft der Grove'schen Kette; es wird also dieser ganze Antheil zur Entwickelung der Gase verwandt werden, welche vermöge ihrer starken Spannkraft das lebhafte Aufwallen erzeugen. Wurde die Kette geöffnet, während die Flüssigkeit auf ihrer hohen Temperatur blieb, und dann wieder auf kurze Zeit geschlossen, so fand eine sehr lebhafte Dampfbildung statt, welche leicht die Flüssigkeit überwallen liefs. — In diesem Falle war nämlich die Polarisation vollkommener beseitigt, als das durch Oeffnen der Kette bei gewöhnlicher Temperatur geschah; die Elektrolyse begann also fast mit der vollen Kraft der Kette. Im Moment, wo man die Stromrichtung verändert, findet sehr leicht ein Ueberschäumen statt; jetzt wirkt nämlich nicht mehr die Kraft einer einfachen Kette, sondern die einer Säule, deren zweites Paar durch die polarisirten Elektroden gebildet wird. Ich habe sowohl diese, als auch die weiterhin von Hrn. Poggendorff beobachteten Erscheinungen bestätigt gefunden, dafs nämlich bei wiederholtem Oeffnen und Schliefsen des Stromes sich nach und nach die starke Blasenentwickelung immer nach einer, gewöhnlich der positiven Elektrode zieht, während die jedesmalige negative gar kein Gas zu entwickeln scheint. Die Entwickelung an der positiven Elektrode fand ich auch in den wenigen Fällen, in welchen sich zuerst der stärkere Gasstrom an der negativen bildete, nie verschwindend. Dieses vorherrschende Auftreten der Blasen an der Anode bleibt höchst merkwürdig, man mag es einer starken Gas- oder einer starken Dampfentwickelung zuschreiben; im ersten Falle, weil an der Kathode mehr Gas entwickelt werden müfste, im zweiten, weil die Anode als die reinere Platte anzu-

sehen ist (wenn überhaupt eine nach Faraday's Methode gereinigte Platinplatte durch die Elektrolyse noch weiter gereinigt werden kann) und deshalb die Flüssigkeit an dieser Oberfläche gerade einen höheren Kochpunkt haben sollte. —

V. *Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors; von Heinrich Rose.*

Die quantitativen Bestimmungen des Fluors sind mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft; wir sind auch weit davon entfernt, das Fluor aus allen seinen Verbindungen mit eben solcher Sicherheit wie z. B. das Chlor abscheiden zu können. Wenn Fluor als wesentlicher Bestandtheil vorhanden ist, so ergiebt unstreitig am genausten die Menge desselben, wenn man die Verbindung durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, das Fluor als Fluorwasserstoff verjagt, und aus dem erhaltenen schwefelsaurem Oxyde die Menge des mit dem Fluor verbunden gewesenen Metalls berechnet, woraus sich die des Fluors ergiebt. Diese Methode haben auch Berzelius und alle Chemiker eingeschlagen, welche das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen suchten.

Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium. — Wenn in Auflösungen Fluor quantitativ bestimmt werden soll, so geschieht diefs fast allgemein auf die Weise, dafs man es als Fluorcalcium bestimmt. Es ist diese Methode in der That eine der besten, obgleich sie mit bedeutenden Unannehmlichkeiten verknüpft ist, und bisher oft auf eine nicht richtige Weise angewandt wurde.

Ist die Flüssigkeit, aus welcher das Fluor als Fluorcalcium gefällt werden soll, nicht sauer, so setzt man zu derselben unmittelbar eine Auflösung von Chlorcalcium, und erhitzt darauf das Ganze bis zum Kochen. Diefs ist durchaus nothwendig, weil sonst die Fällung des Fluorcalciums

ciums sich langsam senkt, und sehr schwer filtriren läfst. In der Kälte erscheint durch den Zusatz von Chlorcalcium oft nur eine mehr oder minder starke Opalisirung, kein Niederschlag, und wenn dieser erscheint, so ist er von gallertartiger Beschaffenheit, und verstopft gewöhnlich die Poren des Filtrums, so dafs er nicht zu filtriren ist. Diese Gallerte ist oft ganz durchscheinend. Durchs Zusetzen von Ammoniak erscheint der Niederschlag nicht früher, auch kann man dadurch nicht erreichen, dafs derselbe sich besser filtriren läfst. Man hat dadurch nur eine, oft bedeutende Einmengung von kohlensaurer Kalkerde im Fluorcalcium zu befürchten, wenn beim Filtriren der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen wird. Es ist daher besser den Zusatz von Ammoniak, obgleich man ihn oft angerathen hat, ganz fortzulassen, da er keinen Vortheil, wohl aber Nachtheil erzeugen kann. Nur durchs Erwärmen kann man es dahin bringen, dafs die Fällung sich gut und rasch filtriren läfst; aber das nachherige Auswaschen, wozu immer heifses Wasser angewandt werden mufs, geht in allen Fällen langsam von statten, und ist sehr unangenehm. Es ist daher vorzuziehen, nach dem Erhitzen den Niederschlag nicht unmittelbar zu filtriren, sondern ihn sich senken zu lassen, dann die geklärte Flüssigkeit zuerst zu filtriren, den Niederschlag mit Wasser zu übergiefsen und damit zu kochen, worauf man wiederum nur die geklärte Flüssigkeit aufs Filtrum bringt. Man fährt damit so lange fort und bringt den Niederschlag nicht früher aufs Filtrum, als bis er schon ausgewaschen ist.

Aus 2,061 Grm. reinem Fluornatrium erhielt Hr. Weber durch Chlorcalcium 1,908 Grm. Fluorcalcium, die 0,910 Grm. Fluor enthalten. Jene Menge des Fluornatriums enthält 0,918 Grm. Fluor.

In einem andern Versuche wurden aus 0,694 Grm. Fluorcalcium, in denen 0,304 Grm. Fluor enthalten sind, 0,630 Grm. Fluorcalcium erhalten, die 0,311 Grm. Fluor entsprechen. — Die geringen Abweichungen von der Wahr-

heit rühren vorzüglich von den Schwierigkeiten beim Filtriren her.

Das Fluor kann als Fluorcalcium aus Auflösungen gefällt werden, die Chlormetalle oder salpetersaure Salze enthalten. Zur Fällung kann man statt des Chlorcalciums auch salpetersaure Kalkerde anwenden. — Das Fluorcalcium, welches gefällt wird, ist rein, und enthält kein Chlormetall, wenn zur Fällung Chlorcalcium angewendet wurde.

Ist eine Flüssigkeit, aus welcher die Fluorwasserstoffsäure als Fluorcalcium gefällt werden soll, sauer, so hat man dieselbe immer, ehe man die Auflösung von Chlorcalcium hinzufügte, mit Ammoniak übersättigt. Diese Methode der Bestimmung des Fluors giebt ein sehr ungenaues Resultat, und man erhält wegen der Auflöslichkeit des Fluorcalciums in Auflösungen ammoniakalischer Salze bedeutend weniger von demselben, als man erhalten sollte. Als Hr. Weber 0,541 Grm. reines Fluorcalcium in einer Platinschale in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure auflöste, und die verdünnte Auflösung mit Ammoniak versetzte, erhielt er nur 0,458 Grm. Fluorcalcium, also nur 84,66 Proc. wieder. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab aber mit Oxalsäure einen starken Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde.

Auch wenn Fluorcalcium aus seiner Auflösung in einer Säure durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird, so erhält man Fluorcalcium ohne Einmengung von kohlensaurer Kalkerde; aber auch weniger, als man zur Auflösung angewandt hatte. 0,163 Grm. Fluorcalcium in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, gaben durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak 0,152 Grm.

Alle Fluorbestimmungen, die man bisjetzt nach dieser Methode ausgeführt hat, geben daher immer eine geringere Menge von Fluor an, als in den untersuchten Körpern enthalten war. Bei sehr kleinen Mengen von Fluor konnte bisweilen dieser Verlust scheinbar dadurch compensirt werden, dafs ein Fluorcalcium erhalten wurde, welches mit kohlensaurer Kalkerde gemengt war, wenn bei der Fällung

nicht der Zutritt der Luft auf das sorgfältigste verhindert worden war.

Um von dieser Einmengung von kohlensaurer Kalkerde das Fluorcalcium zu reinigen, übergofs man dasselbe in einer Platinschale mit einer möglichst geringen Menge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder von Salpetersäure, durch welche alle kohlensaure Kalkerde zersetzt, aber nur wenig Fluorcalcium aufgelöst werden konnte. Wenn die Kohlensäure entwichen war, übersättigte man das Ganze mit Ammoniak und filtrirte den erhaltenen Niederschlag des aufgelöst gewesenen und nun gefällten Fluorcalciums gemeinschaftlich mit dem nicht aufgelösten Fluorcalcium. Häufiger wandte man auch, um das Fluorcalcium von der Einmengung der kohlensauren Kalkerde zu befreien, Essigsäure an. Hierdurch mufste aber noch ein gröfserer Verlust an Fluorcalcium entstehen, da gerade in Auflösungen von essigsaurem Ammoniak dasselbe löslicher ist, als in Auflösungen von salpetersaurem Ammoniak und von Chlorammonium. Man verfuhr auch häufig so, dafs man den mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigten Niederschlag von Fluorcalcium mit Essigsäure übergofs und dann Weingeist hinzufügte, und das Fluorcalcium mit Weingeist aussüfste. Es löste sich durch die Essigsäure Fluorcalcium auf, auch wenn diefs vorher geglüht worden war; die Auflösung desselben konnte man aber selten bemerken, weil es aus derselben gewöhnlich nicht durch Ammoniak gefällt werden konnte.

Um in einer sauren Auflösung das Fluor als Fluorcalcium ohne Verlust bestimmen zu können, mufs man dieselbe durch kohlensaures Natron übersättigen, und dann eine Auflösung von Chlorcalcium oder von salpetersaurer Kalkerde hinzufügen. Der Niederschlag, der aus einem Gemenge von Fluorcalcium und von kohlensaurer Kalkerde besteht, wird, nachdem er sich abgesetzt hat, filtrirt und ausgewaschen. Er läfst sich weit besser auswaschen als eine Fällung von Fluorcalcium allein, auch verstopft er nicht, wie dieses, die Poren des Filtrums. Nach dem Trocknen

wird die Fällung geglüht, und das Filtrum auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Ohne sie zu wägen, übergiefst man sie in einer Platinschale mit Essigsäure, durch welche die kohlensaure Kalkerde zersetzt, das Fluorcalcium aber wenig angegriffen wird, dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs ab und erhitzt es in demselben so lange, bis kein Geruch nach freier Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Der trockne Rückstand wird dann mit heifsem Wasser behandelt, und das ungelöste Fluorcalcium durch Filtriren von der aufgelösten essigsauren Kalkerde getrennt. Hat man die Fällung des Fluorcalciums und der kohlensauren Kalkerde vor der Behandlung mit Essigsäure nur getrocknet, nicht aber geglüht, so läfst sich zwar das gereinigte Fluorcalcium gut filtriren, beim Auswaschen aber werden leicht die Poren des Filtrums verstopft, und das Waschwasser wird milchicht, was nicht der Fall ist, wenn jener Niederschlag geglüht worden war.

Hr. Weber erhielt auf diese Weise aus 0,862 Grm. Fluornatrium, dessen Lösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden war, 0,789 Grm. Fluorcalcium. Jene Menge von Fluornatrium entspricht 0,799 Grm. Fluorcalcium.

In einem andern Versuche wurden auf diese Weise aus 1,029 Grm. Fluornatrium, die 0,954 Grm. Fluorcalcium entsprechen, 0,935 Grm. Fluorcalcium erhalten.

Bestimmung des Fluors als Fluorbaryum. — Aus gewissen Auflösungen kann das Fluor als Fluorbaryum gefällt und seiner Menge nach bestimmt werden. Es kann diefs aber nur bei wässerigen Auflösungen alkalischer Fluormetalle stattfinden, in welcher durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde das Fluor als Fluorbaryum gefällt werden kann. Da aber das Fluorbaryum im Wasser nicht ganz unauflöslich ist, so mufs zur Auflösung ein gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzugefügt werden, wodurch der vorher entstandene Niederschlag sich bedeutend vermehrt. Nachdem man denselben sich hat senken lassen, wäscht man ihn nach dem Filtriren zuerst mit verdünntem Alkohol (aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol von

spec. Gewicht 0,83 bestehend) und zuletzt mit starkem Alkohol aus. Das Aussüfsen erfordert ziemlich lange Zeit. Der Niederschlag, der, auf die beschriebene Weise ausgewaschen, keine salpetersaure Baryterde enthält, wird geglüht, wodurch er in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet, und gewogen. Das Resultat ist ein genaues.

0,745 Grm. Fluornatrium in Wasser gelöst, gaben 1,521 Grm. Fluorbaryum. Der Rechnung nach hätten 1,547 Grm. davon erhalten werden müssen.

Diese Methode, das Fluorbaryum zu fällen, kann indessen nur in seltenen Fällen angewandt werden. Es darf in der zu fällenden Flüssigkeit kein Chlormetall enthalten seyn, und die Fällung darf nicht durch Chlorbaryum geschehen. Es bildet sich dann ein Doppelsatz von Fluor- und Chlorbaryum, worauf schon Berzelius aufmerksam gemacht hat [1]). Hr. Weber erhielt aus der Auflösung von 1,020 Grm. Fluornatrium, durch Chlorbaryum gefällt, einen Niederschlag, der mit Alkohol auf die eben angeführte Weise ausgewaschen wurde, von 4,413 Grm. — Die Menge des Fluorbaryums, welche der angewandten Menge von Fluornatrium entspricht, beträgt nur 2,118 Grm. Wenn aber der erhaltene Niederschlag eine Doppelverbindung aus gleichen Atomen Fluor- und Chlorbaryum gewesen wäre, so müfste er an Gewicht 4,641 Grm. betragen. Der Niederschlag hatte sich also wohl während des Waschens etwas verändert und Chlorbaryum verloren.

Wenn die Auflösung des alkalischen Fluormetalls eine freie Säure enthält, so bleibt eine grofse Menge von Fluorbaryum aufgelöst, auch wenn eine bedeutende Menge von Alkohol hinzugefügt wird. 0,530 Grm. Fluornatrium in Wasser gelöst, und zu der Auflösung freie Chlorwasserstoffsäure, dann Chlorbaryum und Alkohol hinzugefügt, gaben einen mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag von nur 1,887 Grm. Die angewandte Menge von Fluornatrium entspricht 1,100 Grm. Fluorbaryum, und 2,411 Grm. einer

1) Pogg. Ann. Bd. I, S. 18.

Doppelverbindung aus gleichen Atomen von Fluor- und Chlorbaryum.

Aber auch bei Abwesenheit von Chlormetallen gelingt die Ausfällung des Fluors als Fluorbaryum nicht, wenn Kalkerdesalze in der Lösung sind. Wird Fluorcalcium in Salpetersäure gelöst, und der gröfste Theil der freien Säure durch Ammoniak abgestumpft, so dafs aber noch nicht Fluorcalcium gefällt wird, so erhält man durch salpetersaure Baryterde und nach dem Zusetzen von Alkohol nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag, der sich indessen durch verdünnten Alkohol nicht vollkommen auswaschen läfst. Er besteht aus Fluorbaryum und salpetersaurer Kalkerde. Letztere läfst sich nach und nach aber nicht vollkommen durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol trennen.

Bestimmung des Fluors als Fluorblei. — Auch als Fluorblei kann das Fluor aus seinen Auflösungen durch salpetersaures Bleioxyd gefällt werden. Das Fluorblei mufs aber auf dieselbe Weise wie Fluorbaryum durch Weingeist gefällt und ausgewaschen werden. Der Niederschlag des Fluorbleis darf nicht früher filtrirt werden, ehe er sich nicht vollständig abgesetzt hat, was nicht früher als in 48 Stunden geschieht; er wird darauf auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Er darf nicht geglüht werden; das Fluorblei ist schmelzbar und wie das Chlorblei flüchtig.

Aber auch die Fällung des Fluors als Fluorblei kann auch nur, wie die des Fluorbaryums; in wenigen Fällen angewandt werden. Wenn die Auflösung auch nur eine sehr geringe Menge von freier Salpetersäure enthält, so wird durch salpetersaures Bleioxyd und durch Alkohol nicht die ganze Menge des Fluorbleis gefällt. Aus 0,696 Grm. Fluornatrium, dessen Auflösung mit Salpetersäure nur sehr wenig sauer gemacht worden war, wurden auf diese Weise nur 1,494 Grm. Fluorblei erhalten, während 2,028 Grm. hätten erhalten werden müssen.

Es dürfen ferner bei der Fällung des Fluorbleis, wie

bei der des Fluorbaryums, nicht Chlormetalle, auch selbst nicht in sehr geringer Menge, vorhanden seyn. Wenn auch dann der Niederschlag mit reinem Wasser ausgewaschen wird, so enthält er dennoch Chlorblei. Auch wenn man eine Auflösung des Fluornatriums durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung von Chlorblei fällt, und die Lösung mit reinem Wasser auswäscht, so erhält man ein Doppelsalz von Fluor- und von Chlorblei, das sich durch Weingeist vollkommen auswaschen läfst. Auch Berzelius hat schon auf dieses Doppelsalz aufmerksam gemacht [1]).

Bestimmung des Fluors als Fluormagnesium. — Wenn man Fluormagnesium aus den Auflösungen alkalischer Fluormetalle durch schwefelsaure Magnesia fällt, so ist dasselbe zwar sowohl in einem Ueberschusse des zur Fällung angewandten Magnesiasalzes als auch in ammoniakalischen Salzen löslich; in beiden Fällen wird aber durch einen Zusatz von Ammoniak das Fluormagnesium wieder gefällt. Dasselbe kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, geglüht werden. Es sind viele Versuche angestellt worden, um zu sehen, ob das Fluor als Fluormagnesium quantitativ bestimmt werden könne; es hat sich aber ergeben, dafs oft, ungeachtet des Zusetzens des Ammoniaks, ein Theil des Fluormagnesiums aufgelöst bleibt.

Abscheidung des Fluors durch kohlensaure alkalische Erden. — v. Kobell [2]) hat vorgeschlagen, das Fluor aus Auflösungen auf die Weise abzuscheiden, dafs man zu der Auflösung der zu untersuchenden Fluorverbindung in Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure Eisenchloridauflösung hinzufügt, und das Ganze hierauf durch kohlensaure Kalkerde oder besser durch kohlensaure Baryterde in der Kälte fällt. Der Niederschlag soll die ganze Menge des Fluors enthalten. Diefs ist indessen nicht der Fall. Es wird dadurch nur ein Theil des Fluors niedergeschlagen; ein anderer Theil aber findet sich in der von der Fällung abfiltrirten Flüssigkeit.

Man kann aber aus einer sauren Auflösung das Fluor

1) Pogg. Ann. Bd. I, S. 33.
2) Journ. für prakt. Chemie Bd. 36. S. 306.

durch einen Ueberschufs von kohlensaurer Kalkerde allein, ohne Zusatz von Eisenchlorid, abscheiden. Diefs gelingt aber nicht in der Kälte. Auch wenn man sehr lange die kohlensaure Kalkerde einwirken läfst, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Fluor. Erhitzt man aber das Ganze bis zum Kochen, und filtrirt nach dem Erkalten, so ist in der filtrirten Auflösung kein Fluor mehr enthalten.

Kohlensaure Baryterde fällt nicht den ganzen Gehalt des Fluors aus einer sauren Auflösung, auch wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt, und selbst auch nicht, wenn darauf Alkohol hinzugefügt wird.

Aber gerade deshalb, weil durch kohlensaure Kalkerde nur nach dem Erhitzen der ganze Gehalt des Fluors aus einer sauren Flüssigkeit gefällt wird, kann dieselbe nur selten zur Fällung oder vielmehr zur Abscheidung des Fluors benutzt werden. Denn durchs Erhitzen werden fast alle Metalloxyde aus ihren Auflösungen durch kohlensaure Kalkerde gefällt, während bekanntlich bei der gewöhnlichen Temperatur nur die schwach basischen Oxyde niedergeschlagen werden. Man kann daher durch kohlensaure Kalkerde das Fluor nicht von stark-basischen Oxyden trennen.

Wenn man durch kohlensaure Kalkerde das Fluor aus sauren Auflösungen durchs Erhitzen gefällt hat, so mufs der ausgewaschene Niederschlag, der eine Mengung von Fluorcalcium und von kohlensaurer Kalkerde ist, so behandelt werden, wie diefs oben angeführt worden ist, wenn die Menge des Fluorcalciums darin bestimmt werden soll.

Bestimmung des Fluors als Kieselfluorbaryum. — Es ist möglich, das Fluor aus Auflösungen als Kieselfluorbaryum zu fällen, obgleich diese Methode nur mit Vorsicht und nur dann angewandt werden darf, wenn in der Auflösung kein oder nur möglichst wenig Alkali vorhanden ist. Enthält eine Auflösung, sie mag neutral oder auch sauer seyn, eine Fluorverbindung, so mufs man sie im letztern Falle sehr verdünnen, und dann etwas von einer klaren Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron hinzufügen, die vorher mit Wasser verdünnt worden ist. Es entsteht keine

Ausscheidung von Kieselsäure, wenn die Flüssigkeit sauer war, wenn man sie nur hinreichend mit Wasser verdünnt hatte. War die Auflösung neutral, so mufs sie nach der Verdünnung und nach dem Zusatze des kieselsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden; man vermeidet aber hierbei ein unnöthiges Uebermafs von Säure. Man fügt darauf eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu, wodurch das Fluor als Kieselfluorbaryum gefällt wird. Der Niederschlag entsteht nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, und besonders erst nach dem Umrühren. Es bleibt aber eine nicht unbedeutende Menge des Kieselfluorbaryums in der sehr verdünnten sauren Flüssigkeit aufgelöst, und man würde durch Berechnung der Menge der Fällung einen Verlust an Fluor erhalten, wenn man nicht den aufgelösten Theil der Verbindung durch verdünnten Alkohol fällen würde. Man mufs deshalb ungefähr den fünften Theil vom Volumen der Flüssigkeit an starkem Alkohol zusetzen, alles gut umrühren, und den Niederschlag dann erst auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn er sich nach einiger Zeit gut abgesetzt hat. Man wäscht ihn erst mit verdünntem und zuletzt mit Weingeist aus, der aus gleichen Theilen von Wasser und starkem Akohol besteht. Die Fällung wird bei 100° C. getrocknet, und die Menge des Fluors aus dem Kieselfluorbaryum berechnet.

Man erhält, wenn man vorsichtig gearbeitet hat, einen kleinen Verlust, der aber nicht beträchtlich ist. Derselbe ist um so bedeutender, je mehr Alkali in der Auflösung enthalten ist, denn dann fällt nicht die ganze Menge des Fluors als Kieselfluorbaryum, sondern zum Theil als ein Gemenge von Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium.

Hr. Weber erhielt aus 0,951 Grm. Fluornatrium, in Wasser aufgelöst und auf die beschriebene Weise mit kieselsaurem Kali, Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum behandelt, nur 0,916 Grm. Kieselfluorbaryum, $3BaF+2SiF^3$, als dasselbe mit Wasser ausgewaschen wurde. Jene Menge des Fluornatriums hätte indessen 1,054 Grm. von dieser

Verbiudung geben müssen. Der Verlust ist also ein sehr bedeuteuder.

Als indessen bei einem andern Versuche mit 1,398 Grm. Fluornatrium, welche 0,626 Grm. Fluor enthalten, dasselbe Verfahren, aber mit der Modification angewandt wurde, dafs durch Alkohol das aufgelöste Kieselfluorbaryum gefällt wurde, so wurden 1,492 Grm. Kieselfluorbaryum erhalten, die 0,603 Fluor entsprechen. Der Verlust an Fluor ist also nur eiu geringer.

1,326 Grm. vou dem erhaltenen Kieselfluorbaryum, welche 0,729 Grm. Baryterde entsprechen, mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,075 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 0,705 Grm. Baryterde enthalten.

Es wurden darauf viele Versuche angestellt, um das Fluor in den Kieselfluormetallen, namentlich in den alkalischen, ebenfalls als Kieselfluorbaryum zu fällen, und aus der Menge desselben den Fluorgehalt in jenen zu berechnen. Aber alle diese Versuche scheiterten daran, dafs die alkalischeu Kieselfluormetalle durch Chlorbaryum nicht zersetzt werden.

Es wurde Kieselfluorkalium, 1,630 Grm., in einer Auflösung von Kalihydrat gelöst, was bei Anwendung einer nicht unbedeutenden Menge desselben und durch Hülfe einer erhöhten Temperatur recht gut von statten geht. Die Auflösung wurde mit vielem Wasser verdünnt, noch etwas kieselsaures Kali hinzugefügt, und das Ganze durch Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht. Die Auflösung blieb klar, uud es setzte sich kein Kieselfluorkalium ab. Beim Zusetzen von Chlorbaryum eustand aber ein Niederschlag, doch erst nach längerer Zeit. Derselbe hatte aber eiu anderes Ansehen, als das des Kieselfluorbaryums, denn er war mehr von schleimiger als von krystallinischer Beschaffenheit. Es wurde Alkohol hinzugeügt, und nachdem der Niederschlag sich gut gesenkt hatte, wurde er filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Er wog bei 100° C. getrocknet 1,549 Grm. Die dem angewandten Kieselfluorkalium entsprechende Menge von Kieselfluorbaryum ist

aber 2,062 Grm. Er bestand aber auch nur fast aus Kieselfluorkalium, denn durch Schwefelsäure zersetzt, gab er nur eine geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde.

Eben so wenig gelang es auf eine ganz ähnliche Weise, aber ohne Zusetzen von Chlorbaryum, reines Kieselfluorkalium mit Hülfe von Alkohol abzuscheiden aus Kieselfluorkalium, das in Kalihydrat aufgelöst worden war.

Ich machte noch einen Versuch, das Fluor vom Kieselfluorkalium durch kieselsaure Baryterde in Kieselfluorbaryum zu verwandeln. Es wurde Kieselfluorkalium mit dem sechsfachen Gewicht von Baryterdehydrat und etwas Kieselsäure im Silbertiegel geglüht. Die Masse schmolz zuerst im Hydratwasser der Baryterde, später konnte sie aber nicht zum glühenden Fluſs gebracht werden; sie sinterte nur etwas zusammen. Mit Wasser behandelt, löste sich aus ihr nur eine geringe Menge auf; sie wurde daher mehrere Mal mit Essigsäure behandelt, und später etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, bis das Ungelöste seine sandartige Beschaffenheit verloren hatte, und ein fein zertheiltes Pulver bildete, dessen Menge durch hinzugesetzten Alkohol vermehrt wurde; dasselbe wurde mit Weingeist ausgewaschen. Es wurden auf diese Weise aus 0,903 Kieselfluorkalium 0,906 Grm. Kieselfluorbaryum erhalten; die jener Menge des Kieselfluorkaliums entsprechende Menge von Kieselfluorbaryum ist aber 1,142 Grm. — 0,790 Grm. des erhaltenen Niederschlags gaben mit Schwefelsäure 0,406 Grm. schwefelsaure Baryterde; es hätten nur 0,394 Grm. erhalten werden müssen. Das erhaltene Kieselfluorbaryum enthielt also Fluorbaryum.

Bestimmung des Fluors in unlöslichen Fluorverbindungen. — Wenn im Wasser unlösliche Fluorverbindungen in einer Säure aufgelöst werden sollen, so wählt man am besten Salpetersäure oder Essigsäure dazu, besonders wenn die Auflösung durch Erwärmung unterstützt werden muſs. Wendet man Chlorwasserstoffsäure an, so kann durch dieselbe eine geringe Menge des Fluors als Fluorwasserstoff ausgetrieben werden.

Wenn Fluor in kleinen Mengen in andern Substanzen enthalten ist, und mit ihnen unlösliche Verbindungen bildet, so ist es in den meisten Fällen sehr unsicher, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Substanz durch Schwefelsäure zersetzt und das Fluor als Fluorwasserstoff austreibt. Es ist aber häufig der Fall, dafs sehr kleine Mengen von Fluor oft in complicirt zusammengesetzten Verbindungen in der Natur vorkommen. Wäre eine solche Verbindung auflöslich im Wasser, so könnte das Fluor als Fluorcalcium gefällt werden. Ist aber eine solche Verbindung im Wasser unlöslich und nur in Säuren löslich, so wird durch Sättigung der sauren Auflösung vermittelst Ammoniak die Verbindung mit dem Fluorgehalte wiederum gefällt.

Diefs geschieht auch, wenn man eine Auflösung einer unlöslichen Fluorverbindung in einer Säure durch kohlensaures Alkali übersättigt, auch wenn das mit Fluor verbundene Metall ein ganz unlösliches kohlensaures Oxydsalz bildet. Es ist schon oben angeführt worden, dafs reines Fluorcalcium in einer Säure aufgelöst, und die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, reines Fluorcalcium wieder giebt, ohne dafs dasselbe mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt ist.

Man mufs suchen, das Fluor der unlöslichen Verbindung durch Schmelzen derselben mit kohlensaurem Alkali in ein alkalisches Fluormetall zu verwandeln, das in Wasser aufgelöst werden kann.

Am häufigsten aber ist das Fluor in den Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, an Calcium gebunden. Schmelzt man indessen reines Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali, so wird es davon gar nicht oder sehr unbedeutend zersetzt. Es schmelzen beide mit einander zusammen, besonders wenn man eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anwendet, und bilden während des Schmelzens eine vollkommen klare durchsichtige Flüssigkeit, in welcher nichts Ungelöstes bemerkt werden kann. Behandelt man aber

nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so enthält dieses oft nur Spuren von einem alkalischen Fluormetall, und fast die ganze Menge des Fluors ist in dem in Wasser unlöslichen Rückstand enthalten.

Schmelzt man aber Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali bei Gegenwart von Kieselsäure zusammen, so ist der Erfolg ein ganz anderer, und es findet eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums statt. Indem dann zuerst ein alkalisches Kieselfluormetall entsteht, das darauf durch den Ueberschufs des kohlensauren Alkali's zersetzt wird, wird das Fluor von dem Calcium geschieden, das in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird.

Zur Zersetzung mufs man das Fluorcalcium oder die zu untersuchende Substanz, welche dasselbe oder eine ähnliche unlösliche Fluorverbindung enthält, mit der fünf- oder sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali und der zwei- und einhalbfachen Menge reiner Kieselsäure zusammenschmelzen. Um das Schmelzen zu befördern, ist es gut, ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anzuwenden. Das Schmelzen mufs mit Vorsicht geschehen, denn durch die stattfindende Kohlensäure-Entwickelung schäumt das Ganze stark und kann bei Mangel an Vorsicht übersteigen; der Platintiegel mufs daher geräumig seyn. Die anfangs geschmolzene Masse hört oft beim ferneren Glühen auf flüssig zu seyn; bisweilen auch, je nach der Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz, findet auch bei heftigem Glühen kein Zusammenschmelzen, sondern nur ein Zusammensintern der Masse statt. Nach dem Erkalten wird die Masse in einer sehr grofsen Menge Wasser aufgeweicht. Man filtrirt und setzt zur filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, um die aufgelöste Kieselsäure zu fällen. Den unlöslichen Rückstand wäscht man mit Wasser aus, in welchem kohlensaures Ammoniak aufgelöst worden ist.

Dieser Rückstand enthält nach dem Auswaschen kein Fluor. Er wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze im Wasserbade zur Trocknifs abgedampft, die trockne

Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, Wasser darauf hinzugefügt, und die ungelöste Kieselsäure abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit scheidet man darauf die Kalkerde und die andern Basen, die etwa in der zu untersuchenden Substanz enthalten waren, nach bekannten Methoden.

In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit und dem Waschwasser ist die ganze Menge des Fluors als alkalisches Fluormetall und aufserdem noch der Ueberschufs des angewandten kohlensauren Alkalis enthalten. Man erhitzt sie blofs, um das darin enthaltene kohlensaure Ammoniak zu verjagen. Sie wird darauf, ohne dafs man das kohlensaure Alkali durch eine Säure übersättigt, mit Chlorcalcium versetzt, und der Niederschlag, der aus Fluorcalcium und aus kohlensaurer Kalkerde besteht, auf die oben beschriebene Weise behandelt. Um zu vermeiden, dafs mit dem Fluorcalcium sich nicht eine zu grofse Menge von kohlensaurer Kalkerde niederschlage, kann man zu der alkalischen Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Säure hinzufügen, so aber, dafs sie noch alkalisch bleibt.

Sehr häufig finden sich bekanntlich kleine Mengen von Fluor in mehreren in der Natur vorkommenden Silicaten. In ihnen ist häufig das Fluor an Calcium gebunden. Schon Berzelius hat vorgeschlagen, denselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali das Fluor zu entziehen, welche Methode nicht gelingen könnte, wenn in den Verbindungen die Kieselsäure fehlen würde.

Da das Kieselfluorkalium aus einer Auflösung vollständig mit Hülfe von verdünntem Alkohol gefällt werden kann, so versuchte ich das Fluor in unlöslichen Fluorverbindungen auf die Weise quantitativ zu bestimmen, dafs ich die Verbindung in einer Platinschale in Chlorwasserstoffsäure löste, und die Lösung mit einem Ueberschufs von Kieselerde digerirte, worauf sie nach dem Filtriren mit einer Lösung von Chlorkalium und mit verdünntem Alkohol versetzt wurde. Als Fluorcalcium auf diese Weise behandelt

wurde, entstand nur ein geringer Niederschlag von Kieselfluorkalium.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Bekanntlich ist die Phosphorsäure eine so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, dafs man nie versäumen mufs, wenn man in einer in der Natur vorkommenden Substanz die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und umgekehrt. Die Prüfung der kleinsten Mengen der Phosphorsäure in Fluorverbindungen geschieht nach Auflösung derselben in Salpetersäure durch molybdänsaures Ammoniak.

Die Trennung des Fluors von der Phosphorsäure ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, und eine leichte und sichere Trennungsmethode, bei welcher man sowohl das Fluor als auch die Phosphorsäure, so wie auch die mit ihnen verbundenen Metalle und Oxyde in einer und derselben Menge bestimmen kann, ist eigentlich noch nicht bekannt.

In auflöslichen Verbindungen fällt man gewöhnlich Fluor und Phosphorsäure gemeinschaftlich durch Chlorcalcium als Fluorcalcium und phosphorsaure Kalkerde, und bestimmt das Gewicht des geglühten Niederschlags. Man hat hierbei nicht zu befürchten, dafs bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch die Phosphorsäure, wenn dieselbe etwa als Pyrophosphorsäure in dem (geglühten) Niederschlage vorhanden seyn sollte, Fluor als Fluorwasserstoff vertrieben werde. Den geglühten Niederschlag behandelt man in einem grofsen Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure und unterstützt die Einwirkung durch eine gelinde Erhitzung, wodurch alles Fluor als Fluorwasserstoff verjagt wird. Um zu sehen, dafs diefs vollständig erfolgt sey, kann man eine mit Wachs überzogene Glasplatte, in deren Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind, über das Platingefäfs legen. Wenn noch Aetzung des Glases erfolgt, mufs mit dem gelinden Erhitzen so lange fortgefahren werden, bis auf einer neuen Glasplatte dieselbe nicht mehr zu be-

merken ist. — Der Rückstand im Platingefäfs wird darauf mit Alkohol übergossen, durch welchen Phosphorsäure und die überschüssige Schwefelsänre aufgelöst werden, während schwefelsaure Kalkerde unaufgelöst bleibt, die nach dem Filtriren mit Alkohol ausgewaschen werden mufs. — In der alkoholischen Auflösung wird nach dem Zusetzen von Wasser durch gelindes Erhitzen der Alkohol verjagt, und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen.

Aus dem Gewichtsverluste, den man erhält, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht der Phosphorsäure und der Kalkerde mit dem des ursprünglichen Niederschlags vergleicht, kann die Menge des Fluors in demselben berechnet werden. Dasselbe verhält sich zu diesem Gewichtsverluste wie das Aequivalent des Fluors zu dem Aequivalent des Fluors weniger dem Atomgewicht des Sauerstoffs.

Bei Befolgung dieser Methode kann bei Mangel an Vorsicht ein Verlust an Phosphorsäure stattfinden, wenn man zur Verjagung des Fluorwasserstoffs eine so starke Hitze anwendet, dafs auch Schwefelsäure sich verflüchtigt. Ist diefs der Fall, so entweicht mit dieser etwas Phosphorsäure. — Andererseits kann indessen, wenn das Fluor nicht vollständig vertrieben worden ist, ein Ueberschufs von Phosphorsäure erhalten werden. Denn es fällt dann mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch Fluormagnesium.

Das Resultat der Untersuchung nach dieser Methode wird indessen dann sehr unsicher, wenn in dem gewogenen Niederschlage die Menge der phosphorsauren Kalkerde sehr bedeutend gegen die des Fluorcalciums ist. Dieser Fall ist aber gerade der häufigste. Es ist dann wünschenswerth, das Fluor unmittelbar bestimmen zu können.

Ist die zu untersuchende Verbindung im Wasser auflöslich, so ist diefs vermittelst einer Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul möglich. Das auflösliche Fluormetall erzeugt mit diesem Reagens einen dicken gelblichen Niederschlag. Wenn dasselbe vorwaltet, so wird

die

die Fällung nicht gelöst, wohl aber ist sie in einem Uebermaafs der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung vollständig auflöslich. Auch in freier Fluorwasserstoffsäure erzeugt die Auflösung des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyduls ein Niederschlag, aber einen weifsen, der sich ebenfalls in einem Uebermaafs der Quecksilberoxydulauflösung auflöst.

Wird daher zu der Auflösung, die ein alkalisches Fluormetall und ein phosphorsaures Alkali enthält, eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul im Uebermaafs gesetzt, so wird nur phosphorsaures Quecksilberoxydul gefällt, das mit Wasser ausgewaschen werden mufs, zu welchem etwas basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul hinzugefügt worden ist. Nach dem Trocknen dieses Niederschlags wird derselbe mit kohlensaurem Natron gemengt, und das Gemenge genau so behandelt, wie ich diefs in diesen Annalen Bd. 76, S. 255 umständlich beschrieben habe. Die geschmolzene Masse enthält aufser phosphorsaurem und kohlensaurem Natron kein Fluornatrium oder bisweilen nur Spuren davon. Man bestimmt die Menge der Phosphorsäure nach der bekannten Methode als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul getrennte Flüssigkeit enthält alles Fluor. Man entfernt in ihr das aufgelöste Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber, sättigt sie dann schnell (damit durch langes Stehen die freie Fluorwasserstoffsäure das Glas nicht angreift) mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluor als Fluorcalcium. Besser ist es, zu der Flüssigkeit kohlensaures Natron in einem kleinen Uebermaafs hinzuzufügen, dann ohne zu filtriren Schwefelwasserstoffgas hindurchzuleiten, nach Abscheidung des Schwefelquecksilbers mit Chlorcalcium zu fällen und die Fällung auf die oben angeführte Weise zu behandeln. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die Versuche nur mit ᶜPhosphorsäure, und nicht mit einer andern Modification dieser Säure angestellt worden sind.

Hr. Weber wandte zu einem Versuche 3,422 Grm.

krystallisirtes phosphorsaures Natron (von welchem bei einem andern Versuche ausgemittelt worden war, dafs es 1,262 Grm. wasserfreien $\dot{N}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ entsprach, welches 0,673 Grm. Phosphorsäure enthält) und 0,283 Grm. Fluornatrium an. Es wurde nach der beschriebenen Methode 1,067 Grm. $\dot{M}g^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ erhalten, in welchen 0,676 Grm. Phosphorsäure enthalten sind. Die Menge des Fluors wurde bei diesem Versuche nach der alten Methode bestimmt und daher kein ganz richtiges Resultat erhalten.

Ist die Verbindung der phosphorsauren Salze mit Fluormetallen im Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich und durch dieselben zersetzbar, so zersetzt man sie im fein gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure und vertreibt das Fluor als Fluorwasserstoff unter den oben angeführten Vorsichtsmafsregeln. In der rückständigen Masse bestimmt man nach irgend einer Methode, die sich nach der Natur der Basen richtet, die Phosphorsäure und die mit Schwefelsäure verbundenen Oxyde, und berechnet auf die oben angeführte Weise das Fluor und die Phosphorsäure, so wie die der Oxyde und Metalle, die mit jenen verbunden waren.

Ist in der Verbindung der phosphorsauren Salze mit Fluormetallen Thonerde enthalten, so wird sie mit kohlensaurem Alkali mit Zusatz von Kieselsäure geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser und die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um die aufgelöste Kieselsäure und Thonerde zu fällen. Es wird die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden aufgelöst, während die Thonerde unaufgelöst zurückbleibt. In der alkalischen Auflösung verjagt man das kohlensaure Ammoniak durchs Erhitzen, setzt etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so aber dafs die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, und fällt durch Chlorcalcium. Der aus Fluorcalcium, aus phosphorsaurer und aus kohlensaurer Kalkerde bestehende Niederschlag wird so behandelt, wie es oben beschrieben worden ist, nachdem man vorher die zugleich gefällte kohlensaure Kalkerde durch Essigsäure fortgenommen hat.

Enthält indessen die Verbindung phosphorsaure Kalkerde neben einem Fluormetall, so kann die Analyse nicht auf diese Weise bewerkstelligt werden, denn obgleich Fluorcalcium vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und einem Zusatze von Kieselsäure zersetzt wird, so ist diefs bei der phosphorsauren Kalkerde nicht der Fall. Oft ist es aber wünschenswerth, gerade in diesen Fällen den Fluorgehalt mit Sicherheit zu bestimmen, zumal da er oft ein sehr geringer ist. Die Untersuchung der Apatite, welche neben phosphorsaurer Kalkerde kleine Mengen von Fluor- und von Chlorcalcium enthalten, so wie der Knochen, wird, wenn man die kleine Menge des in diesen Substanzen enthaltenen Fluors bestimmen will, etwas schwierig. Sie kann am besten auf die Weise ausgeführt werden, dafs man die Verbindung in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung in einer Platinschale mit metallischem Quecksilber zur Trocknifs abdampft, und so verfährt, als wenn Phosphorsäure von starken Basen geschieden werden soll. Wird der trockene Rückstand mit Wasser übergossen, so bleibt die Phosphorsäure an Quecksilberoxydul gebunden, ungelöst, während die Kalkerde mit Salpetersäure vereinigt, sich nebst salpetersaurem Quecksilberoxydul auflöst, in welchem letzteren auch das Fluor als Quecksilberfluorür enthalten ist. In dem phosphorsauren Quecksilberoxydul bestimmt man die Phosphorsäure nach bekannten Methoden; aus der Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber, und aus der davon geschiedenen Flüssigkeit durch kohlensaures Natron eine Mengung von Fluorcalcium und von kohlensaurer Kalkerde.

Es ist gut, noch eine zweite Untersuchung anzustellen, bei welcher man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auflöst, und zuerst das Chlor im Apatit durch Silberoxydlösung bestimmt, worauf man durch Schwefelwasserstoffwasser das überschüssige Silberoxyd als Schwefelsilber abscheidet. Man kann nicht gut durch Chlorwasser-

9 *

stoffsäure das überschüssige Silberoxyd entfernen, da die filtrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Schwefelsäure versetzt ist, in einer Platinschale bis nach Verjagung des Fluors als Fluorwasserstoff abgedampt werden mufs. Man setzt darauf zu dem Ganzen Alkohol, um die schwefelsaure Kalkerde zu fällen, die mit Weingeist ausgewaschen wird. Aus der weingeistigen Flüssigkeit verdampft man bei sehr gelinder Wärme den Weingeist und fällt sodann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Trennungen der Fluorverbindungen von den schwefelsauren Salzen. — Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath, kommen mit schwefelsauren Salzen gemengt in der Natur vor. Die Untersuchung dieser gemengten Verbindungen ist nicht so leicht, wie man zu vermuthen Ursache hat. Ist das schwefelsaure Salz Schwerspath, so kann derselbe durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale nicht mit vollkommener Genauigkeit vom Flufsspath getrennt werden. Selbst wenn beide vorher mit einander nur gemengt, und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, so beträgt, nachdem man die ungelöste schwefelsaure Baryterde mit heifsem Wasser ausgewaschen hat, das Gewicht derselben etwas mehr als die angewandte Menge. Als Hr. Weber 1,489 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,432 Grm. Fluorcalcium (beide einzeln gewogen) gemeinschaftlich mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hatte, erhielt er 1,500 Grm. schwefelsaure Baryterde. Sie enthielt aber noch kleine Mengen von Fluorbaryum und von schwefelsaurer Kalkerde. Wurde sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so konnte durch die entweichenden Dämpfe Glas deutlich geätzt werden. Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure enthielt nur zwei Drittel des angewandten Fluorcalciums; die vom Fluorcalcium abfiltrirte Flüssigkeit gab aber mit oxalsaurem Alkali einen starken Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Sie enthielt zwar Schwefelsäure, aber weniger als der erhaltenen oxalsauren Kalkerde entsprach. Es hatte sich offenbar Chlorcalcium gebildet, da durch das lange Erhitzen bei der Auflösung in

Chlorwasserstoffsäure ein Theil des Fluors aus dem Fluorcalcium als Fluorwasserstoff ausgetrieben worden war.

Bei der Auflösung hatte also eine theilweise Zersetzung beider Salze stattgefunden, und sich Fluorbaryum und schwefelsaure Kalkerde gebildet. Was sich vom ersteren in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hatte, mufste wiederum in schwefelsaure Baryterde verwandelt worden seyn. — Eine Zersetzung, welche bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Chlorcalcium erst bei der Rothgluht stattfindet, findet bei schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium schon bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure statt, wohl auch deshalb, weil Fluorbaryum in Chlorwasserstoffsäure schwer und im Waschwasser sehr wenig löslich ist.

Hat man aber das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und den unlöslichen Rückstand mit Wasser ausgewaschen, das Chlorwasserstoffsäure enthält, so kann man es dahin bringen, dafs derselbe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, keine Dämpfe entwickelt, die das Glas ätzen. 1,719 Grm. schwefelsaurer Baryterde und 0,180 Grm. Fluorcalcium auf die erwähnte Weise behandelt, gaben 1,670 Grm. Schwerspath, die aber noch schwefelsaure Kalkerde enthielten. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung enthielt auch ungefähr nur zwei Drittel vom angewandten Fluorcalcium; aber die von demselben filtrirte Lösung enthielt noch schwefelsaure Kalkerde und Chlorcalcium.

Durch die lange Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Mengung, besonders da sie anfangs zur Auflösung des Fluorcalciums längere Zeit erwärmt werden mufste, ist auch hierbei Fluor als Fluorwasserstoff verjagt worden.

Bei diesem Versuche war das Gemenge vor der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure über der Spirituslampe geglüht worden, wodurch es zusammensinterte. Wird es einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt es bekanntlich zusammen. Eine solche zusammengeschmolzene Masse weicht aber, auch lange mit Chlorwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, sehr schwer auf, und der unlösliche Rückstand, mit Wasser ausgewaschen, das

Chlorwasserstoffsäure enthält, konnte auch nach langer Zeit nicht ausgesüfst werden.

Da die Trennung der schwefelsauren Baryterde vom Fluorcalcium auf nassem Wege durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nicht gelingen wollte, so wurde versucht, das Gemenge durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zerlegen. Bekanntlich wird die schwefelsaure Baryterde dadurch vollständig zerlegt, aber nicht, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, das Fluorcalcium für sich allein. Der Versuch zeigte aber auch, dafs in dem Gemenge das Fluorcalcium nicht vollständig zerlegt werden konnte.

Hr. Weber schmolz 1,786 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,204 Grm. Fluorcalcium mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolzene Masse, mit heifsem Wasser behandelt, hinterliefs einen Rückstand, der sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöste. Als die Lösnng durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wurde, wurde eine schwefelsaure Baryterde erhalten, die selbst durch langes Auswaschen mit heifsem Wasser nicht vollständig ausgewaschen werden konnte. Sie wog 1,770 Grm. Als sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, konnte durch die entwickelten Dämpfe eine, wiewohl sehr schwache, Aetzung auf Glas hervorgebracht werden. Wurde das Ganze darauf mit vielem Wasser behandelt, so wurde in demselben keine Kalkerde aufgefunden. Die schwefelsaure Baryterde wog nun 1,756 Grm.

Nachdem die alkalische Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht wordeu war, wurde durch Chlorbaryum eine schwefelsaure Baryterde erhalten, die sich aufserordentlich schwer aussüfsen liefs. Sie wog 1,802 Grm. Es konnte durch sie vermittelst conceutrirter Schwefelsäure eine, wiewohl sehr schwache Aetzung auf Glas hervorgebracht werden. Das Ganze mit Wasser behandelt gab 1,806 Grm. schwefelsaurer Baryterde, und in der Auflösung eine geringe Menge von Kalkerde. — Das aus dem Gemenge durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali gebildete Fluorbaryum fällt also, wenn auch nur in geringer

Menge mit der schwefelsauren Baryterde nieder, sowohl wenn letztere durch Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, als auch wenn sie aus der Lösung der kohlensauren Erden in Chlorwasserstoffsäure durch verdünnte Schwefelsäure erhalten worden war.

Also auch auf diesem Wege konnte, wie wohl zu erwarten war, kein richtiges Resultat erhalten werden. Es glückte aber die Analyse, als das Gemenge mit kohlensaurem Alkali mit einem Zusatze von Kieselsäure geschmolzen wurde. Als Hr. Weber 1,214 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,231 Grm. Fluorcalcium mit der sechsfachen Menge eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen, und zwei Theilen Kieselsäure geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und die gefällte Kieselsäure mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen hatte, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,242 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Diefs ist zwar etwas mehr als die angewandte Menge, aber das Salz wurde bei genauer Prüfung ganz frei von jeder Spur von Fluor befunden.

Es ist in diesem Falle schwerer, das Fluor zu bestimmen. Es wäre dann nöthig gewesen, die alkalische Flüssigkeit nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sondern durch Salpetersäure zu übersättigen, und die Schwefelsäure durch salpetersaure Baryterde zu fällen. Man sättigt dann genau, um das Fluor als Fluorbaryum zu fällen.

In dem in Wasser unlöslichen Rückstand kann noch nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden, und in der chlorwasserstoffsauren Auflösung die Baryterde von der Kalkerde getrennt werden.

VI. *Der künstliche Quecksilber-Horizont;* *von August. Oertling,*

Optiker und Mechaniker in Berlin.

Die vielseitige Anwendung des künstlichen Horizontes hat schon längst das Bedürfnifs fühlbar gemacht, denselben in möglichster Vollkommenheit zu besitzen und ihn auf einfache Weise darzustellen. Zu den Eigenschaften, welche seine Vollkommenheit bedingen, gehören:

1) dafs derselbe möglichst viel Licht reflectire, namentlich senkrecht auffallende Strahlen;
2) dafs derselbe vollkommen eben sey, und
3) dafs die vollkommene Ebene auch in vollkommen horizontaler Lage sich erzeuge und darin erhalte.

Diese drei hier genannten Eigenschaften vereinigen sich am vollkommensten in denjenigen Horizonten, welche durch Quecksilber erzeugt werden; und es würden daher alle Bedingungen erfüllt seyn, welche an einen vollkommenen Horizont zu stellen wären, wenn man sich eines, eine hinreichend grofse Oberfläche darbietenden Gefäfses bediente und dieses mit Quecksilber füllte.

Die Anwendung eines solchergestalt hergerichteten Horizontes führt jedoch bald zu der Ueberzeugung, dafs die genannten drei Eigenschaften nur dann erfüllt werden, wenn die Unterlage, worauf das mit Quecksilber gefüllte Gefäfs steht, in vollkommener Ruhe ist, und ebenso die Luft, welche das Quecksilber zunächst umgiebt, und wenn diese beiden Voraussetzungen nicht unbedingt stattfinden, der Quecksilberhorizont auf diese Weise eine Unmöglichkeit ist, was bei Beobachtung mit Meridian-Instrumenten nur allzusehr empfunden wird.

Für die Abwehrung des Luftzuges bedient man sich bei senkrecht auffallenden Strahlen einer Umschliefsung des Horizontes mit einer senkrechten Wandung in Gestalt eines Rohres, welches unten mit der Unterlage, worauf der Ho-

rizont steht, dicht abschliefst und oben offen ist. Für schräg auffallende Lichtstrahlen wendet man das sogenannte Dach an. Letzteres bedingt wieder eine an sich vollkommene Einrichtung, namentlich vollkommene Parallelgläser; wenn anders die Resultate, welcher der Quecksilberhorizont liefert, genau seyn sollen.

Es ist daher die Aufgabe, das an sich so überaus bewegliche Quecksilber in vollkommener Ruhe zu erhalten.

Man hat längst die Erfahrung gemacht, dafs Quecksilber, welches in einem Gefäfs aus Glas, Porzellan, Eisen oder dergleichen Stoffe sich befindet, womit dasselbe sich nicht verbindet, nicht so vollständig in Ruhe zu bringen ist, als wenn ein Gefäfs angewendet wird, welches aus einem Metalle besteht, das mit Quecksilber sich verbindet. Reines Kupfer eignet sich hierzu am besten, weil es von Quecksilber nur in einem sehr geringen Grade aufgelöst wird. Kupferschalen, nach Kugelsegmenten geformt, worin das Quecksilber in der Mitte eine Tiefe von 4 bis 6 Linien und darüber hat, sind die bisher gebräuchlichsten, und man hat eine solche Tiefe für nothwendig gehalten, weil das Quecksilber in der Oberfläche sich vollkommen eben ausbreiten könne.

Die überaus grofse Beweglichkeit des Quecksilbers gestattet jedoch eine bei weitem geringere Tiefe, nur wird bei einer nach einem Kugelsegmente geformten Schale der sehr flache Bogen dadurch nachtheilig, dafs nach dem Rande hin das Quecksilber eher die Form der Schale annimmt und daher ein nachtheiliger Einflufs auf die Bildung einer vollkommen ebenen Oberfläche ausgeübt wird.

Aus diesem Grunde ist es zweckmäfsig, die Schale mit einem *ebenen* Boden zu versehen und mit dem Rande, der nicht allmälig steigend, sondern senkrecht ist.

Eine Lage Quecksilber auf einem ebenen Kupferboden, von einer Tiefe die $\frac{1}{10}$ Linie nicht viel übersteigt, ist hinreichend um eine vollkommen horizontale Ebene zu erzeugen, vorausgesetzt dafs der Kupferboden annähernd horizontal liegt. Diefs hat sich durch die sorgfältigsten Beobachtungen

vollkommen bestätigt. Eine unerläfsliche Bedingung aber ist dabei, dafs der Kupferboden auf das Vollständigste verquickt ist, so dafs das Quecksilber sich überall mit demselben innig verbinde.

Vollkommen reines Quecksilber oxydirt an der Luft nicht; mit einer Beimischung von auflösbaren Metallen, oder wenn es mit Säuren in Verbindung gewesen ist, oxydirt es jedoch sehr stark, und um so mehr, wenn es stark bewegt oder geschüttelt, d. h. wenn der Zutritt der Luft befördert wird. Diefs ist die Ursache, weshalb sich die bisher üblichen Quecksilberhorizonte, welche eine Tiefe von einer oder mehreren Linien haben, sehr leicht mit einer Oxydhaut überziehen, und wenn auch dieser Umstand in sofern nicht von grofser Bedeutung ist, als man Mittel hat, diese Haut zu entfernen, so ist wegen Mangels einer vollkommen ruhigen Unterlage die Anwendung so überaus beweglicher Oberflächen vieler Beschränkung unterworfen.

Ich habe gefunden, dafs Quecksilber, welches mit Zinn versetzt worden ist, sich nicht oxydirt, so lange es ruhig und vor Luftzug geschützt steht, und dafs erst durch den Zutritt immer neuer Luftschichten die Oxydation bedingt wird.

Durch Beimischung von Zinn verliert aber das Quecksilber an seiner Beweglichkeit und vermindert dieselbe in dem Grade, als verhältnifsmäfsig viel Zinn zugesetzt ist.

Mischt man reines Quecksilber mit Zinn (Spiegelfolie), und wendet selbst soviel Zinn an, dafs es breiartig wird, so kann man doch das Zinn bis zu einem gewissen Grade wieder davon trennen, wenn das Quecksilber durch feine Oeffnungen gepresst wird. Man bedient sich hierzu mit Vortheil des sämisch gegerbten Leders, durch dessen Poren das Quecksilber sich pressen läfst. Das durch sämisch gegerbtes Leder geprefste Quecksilber, wenn es vorher mit reinem Zinn versetzt war, ist zwar minder flüssig als vollständig reines, aber hinreichend flüssig, um sich vollkommen eben und horizontal auszubreiten.

So zubereitetes Quecksilber auf eine ebene, gut verquickte und annähernd horizontal gestellte Kupferplatte ge-

schüttet, welche mit einem Rande von nur $\frac{1}{10}$ Linie Höhe versehen ist, legt sich in seiner Oberfläche so vollkommen horizontal, dafs es bis auf Sekunden, und so weit überhaupt die Prüfung möglich, zuverlässig ist.

Geringe Erschütterungen bewirken eher ein Schwanken als eine Zerstörung des Bildes der Ocularfäden eines feststehenden Fernrohrs, welches bei beruhigter Unterlage immer genau wieder auf dieselbe Stelle zurückgeführt wird; welches beweist, dafs das Quecksilber auch nur in horizontaler Lage erst zur Beruhigung gelangt.

Was nun den von mir angegebenen Apparat betrifft, so ist dabei Folgendes zu berücksichtigen:

1) Die Kupferschale mufs in ihrer Oberfläche auf das allersorgfältigste verquickt seyn, so dafs sie an jeder Stelle leicht Quecksilber annimmt.

   Man bedient sich bei der ersten Verquickung der Salzsäure in Verbindung mit Quecksilber, womit die Schale sorgfältig so lange eingerieben wird, bis das Quecksilber überall leicht haftet. Demnächst spült man die Schale mit Wasser rein, und läfst sie wenigstens mehrere Stunden, besser noch mehrere Tage, unter Wasser liegen, damit alle Säure entfernt wird. Nachdem diese verquickte Schale sorgfältig mit einem leinenen Tuche abgetrocknet worden, ist sie zum Gebrauche fertig.

2) Das mit Zinn versetzte und durch sämisch gegerbtes Leder geprefste Quecksilber wird auf die bereits annähernd horizontal gestellte Schale gegossen, und zwar so viel, bis dafs es ringsum mit dem Rande der Schale einerlei Höhe hat, oder vielmehr noch etwas höher steht als dieser Rand, und zwar ringsum ganz gleichmäfsig hoch. Die gleiche Höhe erkennt man dadurch, dafs ein auf den Rand der Schale gelegtes Lineal das Quecksilber berührt. Zur Horizontalstellung ist der Apparat mit drei Stellschrauben versehen.

3) Die Oberfläche des Quecksilbers wird abgeklärt, indem das auf den Rand gelegte Lineal darüber hin-

geführt wird, wodurch alle Unreinigkeit vollständig abgestrichen wird. Es ist gut, diefs Ueberstreichen nur langsam zu bewerkstelligen, weil sonst unnöthig viel Quecksilber sich mit fortschiebt.

Sollte nach längerem Gebrauche das Quecksilber so viel Kupfer auflösen, dafs der verquickte Kupferboden dadurch sehr rauh geworden ist, welches beim Abgiefsen des Quecksilbers sich gewöhnlich zeigt, so wird derselbe mit der dem Apparate beigegebenen kleinen Stahlplatte, welche hart und an allen Kanten gerade geschliffen ist, sorgfältig und derbe abgeschabt, mit einem trockenen Tuch oder Leder rein abgewischt und dann aufs Neue mit präparirtem Quecksilber überschüttet.

Wenn nach längerem Nichtgebrauch des Apparates die Schale nicht mit Quecksilber übergossen gewesen ist, so wird die verquickte Oberfläche sehr trocken erscheinen, und mufs dieselbe dann nothwendig erst aufs Neue verquickt werden. Diefs geschieht ziemlich leicht, indem man die Platte erwärmt, und zwar fast bis zur Hitze des siedenden Wassers; das eingezogene Quecksilber tritt alsdann wieder hervor, und es wird dann nur einer geringen Einreibung mit Quecksilber bedürfen, um eine gute Oberfläche wiederherzustellen.

Ein nicht unerheblicher Umstand ist der Bedarf einer so geringen Quantität Quecksilber zur Darstellung eines Horizontes auf flachem Boden. Acht Loth Quecksilber sind genügend, um einen Horizont von fünf Zoll Durchmesser zu erzeugen, während bei vertieften Schalen fast so viele Pfunde dazu erfordert werden.

Zur Anfertigung von Horizonten mit flachem Boden hat mich mein Freund Paschen in Schwerin veranlafst, von dem die Angabe herrührt. Einige Modificationen an demselben sind von mir, und sind zum Theil in Folge der Versuche geschehen, welche auf hiesiger Sternwarte mit denselben angestellt wurden.

Im Juni vergangenen Jahres habe ich in der Versammlung des Vereins für Gewerbefleifs in Preufsen einen nach

obigen Prinzipien angefertigten Quecksilberhorizont vorgezeigt, und ist dessen im 27. Jahrgange der Verhandlungen des Vereins, im Protokolle des Monats Juni 1848, Erwähnung geschehen.[1])

Berlin, im November 1849.

VII. *Ueber den Einfluſs des Magnetismus auf die Cohäsion der Flüssigkeiten; von C. Brunner jun. in Bern.*

Wenn man die Ansicht festhält, daſs die von Faraday entdeckte Wirkung der Magnete auf den polarisirten Lichtstrahl[2]) eine Moleculwirkung sey, die in dem Körper stattfindet, durch welchen der Strahl dringt, so kann man leicht die Frage aufstellen, ob diese Wirkung nicht auch auf andere Weise bemerkbar gemacht werden könne, als durch optische Experimente, namentlich ob nicht vielleicht die Cohäsion eine Veränderung erleide. In den Capillarerscheinungen besitzen wir ein sehr scharfes Mittel, um die Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen, und Veränderungen in der Cohäsion der Flüssigkeiten müssen sich jedenfalls in einer Veränderung der Höhe bemerkbar machen, bis zu welcher die Flüssigkeit in einer Capillarröhre sich erhebt. Schon in einer frühern Arbeit über die Cohäsion der Flüs-

1) Ein Horizont, dessen reflectirende Fläche 4½ Zoll im Durchmesser hat, kostet vollständig, mit Quecksilber dazu . . . . 16 Rthlr.
Ein Horizont, dessen Fläche in Rechteckform, von 4½ Zoll Länge und 2½ Zoll Breite, vollständig, mit Quecksilber dazu . . . . 12 Rthlr.
(Diese Horizonte sind in der Regel ohne Dach anwendbar, wenn der Luftzug nicht zu stark ist.)
Ein Dach mit planparallelen Gläsern, zu obigen Horizonten passend 18 Rthlr.

2) *Phil. Mag.*, *Ser. III. Vol. XXVIII, p.* 294. Poggendorff, Annalen der Physik. LXVIII. 1846, S. 105.

sigkeiten[1]) wurden Experimente angeführt, welche in dieser Beziehung angestellt wurden. Daſs dieselben zu keinem günstigen Resultate führten, hat vielleicht seinen Grund in der Schwäche der benutzten Mittel und es wäre wohl möglich, daſs die Anwendung kräftiger Magnete ein Resultat gäbe.

Zu diesem Ende bat ich Hrn. Prof. Mousson in Zürich, welcher in neuester Zeit einen sehr kräftigen Elektromagneten construirt hat, einige Versuche darüber anzustellen. Ich schlug ihm vor, ein kleines Gefäſs mit Flüssigkeit, in welche eine Capillarröhre taucht, zwischen die beiden Pole oder auf den einen Pol oder vielleicht neben denselben zu stellen und zu untersuchen, ob sich eine Veränderung in der Capillarröhre zeige, sobald ein Strom um das Eisen stattfindet. Als Flüssigkeit empfahl ich reines Wasser oder die Lösung eines Eisensalzes.

Hr. Mousson hatte die Güte sogleich meinem Wunsche zu entsprechen und mir über seine Versuche am 28. Dec. Folgendes zu berichten: „Der magnetischen Einwirkung wurde sowohl Wasser als eine concentrirte Auflösung von Eisenvitriol unterworfen. Die Flüssigkeit befand sich in einer runden Schale; in dieselbe tauchten zwei enge Röhren, die eine so, daſs das Wasser auf 27 Millimeter, die andere, daſs es auf 65 Millimeter gehoben wurde. Der Stand der Flüssigkeit wurde mit einer Loupe beobachtet, während ein Gehülfe den galvanischen Strom des Magneten abwechselnd schloſs und öffnete. Man mochte die Schale hinstellen, wo man wollte, auf die Pole oder neben oder zwischen dieselben, *nie war die geringste Veränderung in dem Stande der Flüssigkeit bemerkbar.* In der Meinung, daſs ein Unterschied sich zeigen dürfte, wenn nicht beide Stände der Flüssigkeit dem Magneten ausgesetzt würden, brachte ich letztere in eine capillare Röhre, die an beiden Seiten eines 300 Millimeter langen horizontalen Theiles zwei-

1) Poggendorff's Ann. LXX. 1847, S. 529. Denkschriften der schweiz. naturf. Gesellschaft. X. Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten. S. 43.

mal aufwärts gebogen war. Der eine Schenkel wurde nahe an, oder auf den Magneten gestellt, der andere so weit als möglich entfernt. Auch hier war keine Spur einer Wirkung bemerkbar."

Aus diesen sorgfältig angestellten Versuchen mit einem kräftigen Magneten, der die Plücker'schen Erscheinungen alle aufs Deutlichste zeigte, geht also ein negatives Resultat in Bezug auf meine Vermuthung hervor.

Solche negative Resultate sind in der Wissenschaft oft von grofsem Interesse, denn sie weisen auf die Gränzen, innerhalb welcher gewisse Naturerscheinungen stattfinden, und geben werthvolle Fingerzeige über die Richtung, nach welcher wir unsere Theorien auszudehnen haben. Ich könnte kein passenderes Beispiel dafür anführen, als indem ich hier die Betrachtungen beifüge, welcher Hr. Mousson an die angeführten Resultate knüpft. Ich glaube die Gränzen der Bescheidenheit nicht zu überschreiten, wenn ich die Ideen eines in der Molecularphysik so gründlich bewanderten Physikers hier mittheile, welche zwar nur als wissenschaftliche Speculationen zu betrachten sind, aber dadurch, dafs sie auf fest begründeten Thatsachen sich stützen, einen grofsen Werth besitzen.

Hr. Mousson sagt nämlich am Schlusse seines Briefes: „Es scheint allerdings ausgemacht, dafs die Einwirkung der Magnete, und des galvanischen Stromes auf den Lichtstrahl nur durch die materiellen Theilchen vermittelt wird, durch welche derselbe geht. Welche Veränderung erleiden aber diese Theilchen? Ist es z. B. eine geringe Veränderung in ihrer Stellung, in Folge einer polaren Einwirkung auf gewisse Seiten mehr als auf andere? Eine solche könnte von der Gestalt der Theilchen herrühren oder, nach meiner Lieblingsidee, dafs jedes Atom in steter Bewegung begriffen ist, von der Lage seiner Schwingungsebene. Die Veränderung, welche nun die Theilchen unter dem Einflusse des Magneten in ihrer Stellung erleiden, wäre so gering, dafs das Gleichgewicht immer noch als ein stabiles sich verhielte. Dafs ein Spielraum für die Stabilität der Theilchen,

nicht allein bei Näherung derselben (wie aus der Compressibilität hervorgeht), sondern auch bei ihrer Umstellung vorhanden ist, beweist, wie mir scheint, die Viscosität, die niemals ganz verschwindet. — Ist jene Einwirkung des Magneten auf die Körpertheilchen von der bezeichneten Art, so darf man erwarten, sie dann am deutlichsten hervortreten zu sehen, wenn die Theilchen am wenigsten stabil sind, z. B. bei einer unter ihren Gefrierpunkt erkälteten Flüssigkeit. Diefs führt dann zu vielen, freilich theilweise widersprechenden Angaben über den Einflufs der Magnete auf die Krystallausscheidung. —.....“ —

VIII. *Ueber das Vorkommen des Allanites bei Schmiedefeld am Thüringer-Wald; von H. Credener in Gotha.*

Bereits vor einigen Jahren fand ich in einer, Hornblende führenden, Abänderung des Granites von Brotterode im Thüringer-Wald kleine Körner und Krystalle eines Cerium haltenden, dem Orthit nahe stehenden Minerals. Späterhin zeigte sich, dafs dasselbe in den meisten Graniten der hiesigen Gegenden, wenn auch nur sehr spärlich, enthalten ist. Es findet sich namentlich da im Granite eingesprengt, wo dieser Hornblende als Gemengtheil aufnimmt und wo sich ein besonders glimmerreicher Granit aus der Hauptmasse in kleinen Nestern ausscheidet; so bei Brotterode, unterhalb Struth, bei Suhl und im Meiersgrund unterhalb Stützerbach. Kleine braune Titanitkrystalle sind die gewöhnlichen Begleiter der orthitähnlichen Körner.

Die nicht seltene Reichhaltigkeit der Magneteisensteinlager an eigenthümlichen Mineralien veranlafste mich, die bekannte Magneteisenlagerstätte am Schwarzen Krux bei Schmiedefeld, 2 Stunden östlich von Suhl, auf das Vorkommen

men cerhaltiger Mineralien zu untersuchen. Der Erfolg übertraf alle Erwartung; die erwähnte Lagerstätte dürfte zu den reichhaltigsten Fundorten des Allanites gehören. Der näheren Beschreibung desselben erlaube ich mir eine kurze Uebersicht der geognostischen Verhältnisse seines Vorkommens vorauszuschicken.

A. Die geognostischen Verhältnisse der Magneteisensteinlagerstätte am Schwarzen Krux.

Zwischen dem Granit bei Suhl und dem Thonschiefer im südöstlichen Theil des Thüringer Waldes bildet in einer Erstreckung von 2 bis 3 Stunden ein schmutzigröthlichbrauner bis schwarzer Melaphyr, von Hrn. Cotta als Glimmerporphyr bezeichnet, das vorherrschende Gestein. Inselartig breitet sich in seinem Gebiet eine Gruppe von Granit und Thonschiefer aus, welche die Gegend zwischen Schmiedefeld, Schleusinger-Neudorf und Vesser bedeckt. Der nördliche Theil derselben besteht aus Granit, der südliche aus Thonschiefer und Grünstein; zwischen ihnen tritt ein jüngerer quarzführender Porphyr in zahlreichen Gängen und Kuppen auf, welche im Gebiet des Thonschiefers wie die Schichten desselben in Stunde 3 — 5 streichen, während sie im Bereich des Granites von Südost gegen Nordwest gerichtet sind.

Der flache südliche Abhang des Eisenberges besteht zwischen der von Schmiedefeld nach Suhl führenden Bergstrafse und dem Vessergrund aus dem erwähnten, von zahlreichen Prophyrgängen durchsetzten Granit. Es lassen sich zwei Hauptabänderungen desselben unterscheiden. Am verbreitetsten ist, besonders gegen Ost hin, ein Granit von mittlerem Korn, in welchem röthlichweifser Orthoklas und ein grünlichweifser rasch verwitternder klinoklastischer Feldspath neben Quarz und schwarzgrünem Glimmer vorwalten. Die zweite Abänderung, welche besonders gegen West hin nach dem oberen Theile des Vessergrundes zu verbreitet ist, geht in Gneufs über, zeigt ein deutlich flaseriges Gefüge und besteht vorherrschend aus schwarzbraunem Glimmer und wei-

fsem Feldspath mit wenig Quarz. Dem körnigen Granit ist bisweilen Titanit, dem gneufsartigen Granit Granat und Schörl beigemengt. Aufserdem nimmt man im ersteren besonders in der Nähe des letztern bald gröfsere, bald kleinere Ausscheidungen von Glimmer wahr, welche einen Uebergang beider Abänderungen in einander anzudeuten scheinen. Beide Granitvarietäten umschliefsen Lagerstätten von feinkörnigem Magneteisenstein, welche, obschon sie nahe bei einander liegen und in ihrem Vorkommen im Allgemeinen eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, im Einzelnen doch wesentliche Verschiedenheiten wahrnehmen lassen. Soweit sie durch die bis jetzt betriebenen Grubenbaue aufgeschlossen sind, lassen sie sich als stockförmige Massen betrachten, welche eine Längenerstreckung von Süd gegen Nord haben. Diese Längenerstreckung pflegt die Structur der Magneteisensteinmassen und das Auftreten eigenthümlicher, feldspathreicher Gränzgebilde zu entsprechen. Am Gelben Krux, der am westlichen Abhang des Eisenberges gelegenen Lagerstätte, tritt zwischen dem gneufsartigen Granit ein Feldspathgestein auf, welches der Gränze zunächst einen ganz charakteristischen Syenit, ein krystallinischkörniges Gemenge von Feldspath und Hornblende bildet. Von der Gränze entfernter wird dieses Gestein feinkörnig; durch zarte Streifen von Hornblendeblättchen und weiterhin von Magneteisensteinkörnern scheint eine Neigung zur schiefrigen Structur angedeutet zu seyn. Stellenweise wird der Magneteisenstein überwiegend und bildet einzelne der Streifung parallele Bänke von feinkörnigem Gefüge, welche Schwefelkies und brockenähnliche Nester des feinkörnigen Feldspathgesteines beigemengt enthalten.

Am Schwarzen Krux, auf dem Rücken des Eisenberges, ist der Magneteisenstein in der Nähe des Marienschachtes mit körnigem Kalkspath und etwas Flufsspath, zuweilen auch mit schwarzgrünem Granat gemengt. Auch an diesem Gemenge nimmt man die Tendenz zu einem schiefrigen oder plattenförmigen Gefüge wahr. Zwischen demselben findet sich der Magneteisenstein in einzelnen Bänken reiner aus-

geschieden. In geringer Entfernung nördlich vom Marienschacht baut man im Carolinenschacht auf sogenannten Granateisenstein. Braunrother Granat, theils dicht, theils körnig, theils krystallisirt, ist mit Magneteisenstein, Flufsspath und Kalkspath gemengt; dazwischen liegen einzelne reinere Bänke der letztgenannten Mineralien. Dabei zeigt sich das Eigenthümliche, dafs der Granat in seiner Hauptmasse eine Zersetzung erlitten hat, durch welche Roth- und Brauneisenstein entstand, während der Granat seine Dichtheit und Härte verlor. Auch gesellt sich ein aufserdem seltener Begleiter zum Magneteisenstein, ein schaligblättriger oder krystallisirter Baryt.

Nordöstlich vom Carolinenschacht ist der Mathildenschacht niedergebracht; er steht in der körnigen Abänderung des Granites. Von demselben gelangte man durch einen gegen West getriebenen Querschlag an eine mächtige Magneteisensteinmasse. Vor derselben zeigt sich zuerst derber brauner und schmutzigölgrüner Granit mit körnigem Flufsspath und Kalkspath, bisweilen auch mit Molybdänglanz und Pistazit. Dann folgte ein grobkörniges, granitartiges Gestein, aus grünlichweifsem bis lauchgrünem Orthoklas, aus schwarzgrünem Glimmer, bisweilen in mehr als zollgrofsen Krystallen und lichtrauchgrauem Quarz bestehend. Beigemengt findet sich Magneteisenstein, ausgezeichnet durch seine octaëdrische Spaltbarkeit, Flufsspath, Kalkspath, Amphibol meist in concentrisch strahligen Nestern, Allanit gewöhnlich in undeutlichen Krystallen und krystallinischkörnigen Partien eingewachsen, Molybdänglanz bisweilen in zollgrofsen sechsseitigen Tafeln, Axinit in sehr kleinen, aber scharf ausgebildeten Krystallen, und Schwefelkies. Dieser grobkörnige Granit scheint eine mehrere Lachter mächtige Schale über der Magneteisensteinbank zu bilden, gegen welche er scharf begränzt ist; doch zeigen sich hier und da 2 bis 6 Zoll starke Adern desselben zwischen dem Magneteisenstein.

Das Vorkommen des Allanites ist übrigens nicht blofs auf den obenerwähnten grobkörnigen Granit beschränkt;

er findet sich auch bisweilen gemeinschaftlich mit krystallisirtem Eisenglanz von Kalkspath und Flufsspath überdeckt in der reineren Masse des Magneteisensteines.

Aufser dem Allanit, auf welchen sich die nachstehende Beschreibung bezieht, bricht auch noch ein nahe verwandtes cerhaltiges Mineral im grobkörnigen Granit an der Gränze des Magneteisensteines ein; es ist dasselbe, welches sich, wie bereits angeführt wurde, im Gebirgsgranit des Thüringer Waldes häufig, wenn auch nur in kleinern Körnern, eingesprengt findet. Es gelang mir noch nicht hinreichendes Material zu einer näheren Untersuchung desselben zu sammeln. Ich werde mich darauf beschränken, durch Beschreibung des Allanites die Kennzeichen dieses ihm verwandten cerhaltigen Minerales kurz anzugeben.

B. Beschreibung des Allanites.

Der Allanit vom Schwarzen Krux bricht theils derb, theils krystallinisch blättrig-körnig, theils krystallisirt in Granit und Magneteisenstein ein. Die Krystalle bilden meist bis zollgrofse undeutliche sechsseitige Säulen, an welchen das eine Flächenpaar vorzuherrschen pflegt. Bisweilen sind sie frei ausgebildet und dann gewöhnlich von Kalkspath oder Flufsspath überdeckt. Bekanntlich sind die Krystallformen des Allanites von andern Fundorten verschieden gedeutet worden. Hr. Haidinger führte sie auf ein geneigtaxiges Krystallsystem zurück, Hr. G. Rose und Hr. Hausmann zählen sie zum rhombischen System, Hr. Breithaupt endlich hält die beobachteten Krystalle für Pseudomorphosen. So abweichend diese Ansichten sind, so stimmen doch die bisherigen Beobachtungen darin überein, dafs unter den Krystallformen des Allanites am häufigsten und entwickeltsten ein sechsseitiges Prisma vorkömmt, von welchem zwei gegenüberliegende Kantenwinkel gegen 128° und die übrigen vier Kantenwinkel gegen 116° messen [1]). Aus einigen Messungen mit dem Anlagegoniometer ergab sich, dafs die Flächen der sechsseitigen Säulen des Allanites vom Schwar-

1) Vergl. Scheerer: Untersuchung des Allanites, Gadolinites und verwandter Mineralien, Fortsetzung in Poggend. Ann. Bd. 61, S. 636.

zen Krux unter eben diesen Winkeln gegen einander geneigt sind. Aufserdem fanden sich jedoch einige vollständiger ausgebildete Krystalle, unter welchen sich die in Fig. 18. Taf. I. dargestellte Combination durch lebhaften Glanz und schärfere Ausbildung der Flächen auszeichnet. Da dieser Krystall auf derbem Allanit aufsitzt und nicht wohl unmittelbar gemessen werden konnte, schlug ich zu seiner Bestimmung folgendes annähernde Verfahren ein.

Der Epidot ist, wie namentlich neuerdings von Hrn. Hermann [1]) hervorgehoben wurde, seiner chemischen Zusammensetzung nach, dem Allanit nahe verwandt. Diefs scheint auch von seiner Krystallform zu gelten. Nach Hrn. Haidinger bilden die Flächen *T*, *M* und *r* ein sechsseitiges Prisma mit Kantenwinkeln von 115° 24′, 116° 17′ und 128° 19′. Diese nahe Beziehung zwischen der Form des Allanites und Epidotes veranlafste mich zu einer unmittelbaren Vergleichung des erwähnten Allanitkrystalles von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge und Breite mit einem Epidotkrystalle vom Schwarzenstein im Zillerthal. Der letztere in die von Hrn. Naumann gewählte Axenstellung gebracht, zeigte vorherrschend folgende scharf begränzte Flächen, nämlich $\infty P \infty (M)$, $-P \infty$ (*r* mit 36° 56′ nach annähernder Messung), $0P$ (*l* mit 89° 37′ annähernd) $+P\infty$ (*T* mit 65° 7′ annähernd), $-3P\infty$ (*i* mit 35° 4′ annähernd) $+P(z)$ und $-P(n)$. Bei paralleler Stellung dieses Epidotkrystalles und des Allanitkrystalles entsprachen die spiegelnden Flächen des letzteren folgenden Flächen des Epidotkrystalles, nämlich $\infty P\infty$, $-3P\infty$, $-P\infty$, $0P$, $+P\infty$, $-P$ und $+P$. Hiernach wurde das Bild des Allanitkrystalles (Fig. 18. Taf. I.) entworfen. Uebrigens sind bei diesem, ganz wie beim Epidot, die Flächen $\infty P\infty$ und noch mehr die Flächen der horizontalen Prismen in horizontaler Richtung gestreift und verlängert. An den Pyramidenflächen zeigt sich eine der orthodiagonalen Polkante parallele Streifung.

Der Allanit ist im Bruche dicht, in das Unebene und

1) Ueber die Zusammensetzung der Epidote etc. in Erdmann's und Marchand's Journ. für pract. Chemie, Bd. 43, S. 35.

Kleinmuscheliche übergehend. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Die ebenen Flächen, welche man an den krystallinisch-blättrigkörnigen Stücken, so wie an einzelnen Krystallen wahrnimmt, dürften als Folgen des körnigen und schaligen Aggregatzustandes zu betrachten seyn. An einem der vorliegenden Stücke zeigt sich auf den von Kalkspath und Eisenglanz umgebenen Allanitkrystallen ein zarter, faseriger, schwach seidenartig schimmernder schwarzer Ueberzug von gleicher Form wie die Allanitkrystalle, aus welchem sich die letzteren mit lebhaft glänzenden Flächen ablösen lassen.

Von Glasglanz, in Fettglanz übergehend.

Farbe rabenschwarz in das Schwarzgrüne stechend. Dunkelgrün zeigt sie sich besonders auf den lebhaft glänzenden Flächen $\infty P \infty$ mancher Krystalle. Im Strich und Pulver grünlichgrau, etwas in das Bräunlichgelbe stechend.

Undurchsichtig.

Härte $5\frac{1}{2}$ bis 6, der des Orthoklases nahe stehend.

Spec. Gew. = 3,790 (bei vier Bestimmungen mit 1 bis 2 Grm. schweren Partien wurde dasselbe zu 3,787; 3,789; 3,792 und 3,792 gefunden). Obschon hiernach das Spec. Gew. des Allanites vom Schwarzen Krux von der Eigenschwere des Allanites von andern Fundorten, welche Hr. Breithaupt zu 3,4 bis 3,5 angiebt, bedeutend abweicht, so stimmt es doch mit dem von Hrn. Scheerer[1]) zu 3,79 gefundenen Spec. Gew. des Allanites von Snarum, mit welchem das Mineral vom Krux auch in anderer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit zu haben scheint.

Nicht magnetisch.

Vor dem Löthrohr: *a*) auf der Kohle unter schwachem Aufblähen zu einer schwarzen glänzenden Kugel schmelzend.

b) Mit Borax und noch deutlicher mit Phosphorsalz in der inneren, wie in der äufseren Flamme in der Hitze ein bräunlichgelbes, beim Erkalten farbloses Glas gebend, bei Phosphorsalz mit Hinterlassung eines Kieselskelettes.

c) Mit Soda auf Platinblech durch eine schwache lichtblaue Färbung des Kornes auf Mangan reagirend.

1) Poggend. Ann. Bd. 51, S. 420.

d) Im Glaskölbchen geglüht entweicht eine geringe Menge von Wasser, ohne dafs sich die Farbe des Minerales ändert.

Beim Glühen im Platintiegel wurde keine Lichterscheinung bemerkt.

Durch Salzsäure wird der Allanit vom Krux nicht zersetzt. — Zwei Analysen desselben führten zu folgendem Ergebnifs.

	I.	II.
Kieselerde	36,82	37,55
Thonerde	16,94	15,99
Lanthanoxyd	13,32	9,30
Ceroxydul		3,19
Yttererde	17,11	0,56
Eisenoxydul		16,83
Manganoxydul	0,56	0,23
Kalkerde	14,84	13,60
Talkerde	0,86	0,22
Wasser	0,28	1,80
	100,73	99,27.

Beide Analysen wurden nach dem von Hrn. Scheerer[1]) angegebenen Vorschriften angestellt. Das fein pulverisirte Mineral wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die stark gesinterte Masse mit Wasser aufgeweicht und nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne eingedampft. Nach Ausscheidung der Kieselerde wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und aus der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, das Mangan durch Schwefelammonium und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Der nach Zusatz des Ammoniakes erhaltene Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzkali im Uebermaafs in der Wärme digerirt. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Salzsäure die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Die von der ersten Analyse erhaltene Thonerde wurde nochmals in Salzsäure aufgelöst und

1) Poggend. Ann. Bd. LI und LVI.

dann mit Ammoniak gefällt. Nach mehrtägiger Digestion des entstandenen Niederschlages mit kohlensaurem Ammoniak zeigte sich keine Minderung desselben und in der Flüssigkeit keine Spur von Beryllerde.

Der im Uebermaafs des Aetzkalis unlösliche Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und durch eingelegtes schwefelsaures Kali Cerium nebst Lanthan und Didym als krystallinischkörniger Niederschlag ausgeschieden. Nach 24 Stunden wurde er abfiltrirt, mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen, in heifsem Wasser aufgelöst und in der Wärme mit Aetzkali digerirt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag zeigte sich nach dem Abfiltriren und Glühen nicht frei von Eisen. Er wurde daher wiederum in Salzsäure aufgelöst und nochmals, wie eben angegeben, mit schwefelsaurem Kali behandelt, und so Ceroxyd und Lanthanoxyd in eisenfreiem Zustand erhalten. Behufs der Prüfung des geglühten Niederschlages auf das Mengenverhältnifs zwischen beiden löste ich denselben bei der zweiten Analyse in Salpetersäure auf und dampfte die Solution zu einer bierrothen Gallerte und weiter bis zur völligen Trockne ein. Das stark geglühte braune Pulver wurde hierauf drei Tage hindurch mit 50 fach verdünnter Salpetersäure digerirt, wobei die geringere Menge des Pulvers ungelöst zurückblieb und nach dem Glühen als zimmetbraunes Ceroxyd erhalten wurde. Das in Auflösung befindliche Lanthanoxyd wurde durch kohlensaures Ammoniak gefällt und gab nach dem Glühen ein graulichweifses Pulver.

Die eisenhaltige Solution wurde verdünnt und mit Aetzammoniak versetzt. Bei der zweiten Analyse wurde der geglühte und gewogene Niederschlag in Salzsäure aufgelöst, hierauf die Solution durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak der Neutralisation nahe gebracht, ohne dafs sie jedoch eine braunröthliche Färbung annahm, hierauf essigsaures Ammoniak reichlich zugesetzt und sodann oxalsaures Kali angewendet, um aus der tiefrothen Flüssigkeit Yttererde auszuscheiden. Es entstand zuerst eine wolkige Trübung. Nach 24 Stunden wurde der zu Boden gefallene

weifse Niederschlag abfiltrirt, in Salzsäure aufgelöst und durch Aetzammoniak gefällt und die so erhaltene Menge der Yttererde nach dem Glühen bestimmt.

Die von der Yttererde getrennte Flüssigkeit wurde mit neutralem bernsteinsaurem Ammoniak behandelt, so das Eisen gefällt und hierauf die geringere Menge von Mangan und Talkerde ausgeschieden.

Die erhaltene Kieselerde war bei beiden Untersuchungen, obschon sie nach geschehenem Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne gegen 1 Stunde lang mit Salzsäure befeuchtet gestanden hatte, nicht weifs, sondern lichtfleischfarbig. Diese Färbung verlor sich auch nicht, nachdem die ausgeschiedene Kieselerde nochmals mit Salzsäure digerirt und bis zur Trockne eingedampft worden war. Es dürfte daher bei dem Allanit vom Schwarzen Krux dieselbe Erscheinung stattfinden, welche Hr. Scheerer[1]) beim Allanit von Snarum erwähnt, dafs nämlich bei obigem Verfahren die Kieselerde einen Theil Ceroxyd zurückhält. Diefs ergab sich auch bei Prüfung der Kieselerde vor dem Löthrohre; mit Phosphorsalz färbte sich die Perle in der Hitze weingelb, eine Färbung, welche sich beim Erkalten verlor.

Das ausgeschiedene zimmetbraune Ceroxyd zeigte vor dem Löthrohr das eben erwähnte Verhalten. In der inneren, wie in der äufseren Flamme nahm die Perle des Phosphorsalzes wie des Boraxes in der Hitze eine rothgelbe Farbe an, welche beim Erkalten verschwand.

Anders verhielt sich das grauweifse Lanthanoxyd; selbst bei starkem Zusatz machte sich nur eine schwache weingelbe Färbung des Boraxglases bemerkbar, welche wahrscheinlich von einer geringen Beimengung von Ceroxyd herrührte.

Die erhaltene weifse, etwas in das Röthliche stechende Yttererde wurde aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kohlensaures Ammoniak gefällt; bei einem Uebermaafs des Fällungsmittels löste sich ein Theil des Niederschlages wieder auf.

Obschon das Material zu den vorstehenden Analysen

1) Poggend. Ann. Bd. LI. S. 475.

mit möglichster Sorgfalt ausgesucht und erst nach vorheriger Bestimmung seines specifischen Gewichtes verwendet wurde, hielt es doch schwer, dasselbe frei von jeder Beimengung beibrechender Mineralien zu erhalten. Zur ersten Analyse wurde Allanit in Feldspath und Quarz einbrechend, zur zweiten Allanit, welcher von Kalkspath bedeckt war, verwendet. Das specifische Gewicht des Materials zur letzteren wurde 2,787 gefunden. Um den mechanisch beigemengten Kalkspath zu entfernen, wurde das Pulver mehrere Tage hindurch mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt. Es ergab sich, dafs gegen 3 Proc. kohlensaure Kalkerde und Bittererde ausgezogen wurden. Dafs diese Beimengung in der That nur als eine mechanische zu betrachten ist, geht daraus hervor, dafs der in Feldspath eingewachsene Allanit keine Kohlensäure enthält.

Der Wassergehalt des Allanites wurde durch Glühen desselben ermittelt. Dafs der gefundene Glühverlust nicht von entwichener Kohlensäure herrührte, ergab sich daraus, dafs nach Zusatz von kohlensaurem Ammoniack zum geglühten Pulver und nach Vertreibung des Ammoniaksalzes in schwacher Glühhitze der Glühverlust sich gleich blieb.

Obschon die vorstehenden Analysen die Annahme rechtfertigen dürften, dafs das untersuchte Mineral dem Allanit beizuzählen ist, so stimmen ihre Resultate doch nicht hinläuglich genug überein, um sie auf eine chemische Formel der Zusammensetzung desselben zurückzuführen. Namentlich wurde ein gröfserer Gehalt an Kieselerde und Thonerde, und ein geringerer Gehalt an Cer- und Lanthanoxyd als beim Allanit von anderen Fundorten gefunden, so dafs sich die Sauerstoffmengen in der Kieselerde, der Thonerde und den übrigen Bestandtheilen nahebei wie 6 : 3 : 2 verhalten, während von Hrn. Scheerer das Verhältnifs von 5 : 3 : 2 als das normale aufgestellt wurde. Ob diefs in der Eigenthümlichkeit des hiesigen Allanites oder in der unvollkommenen Ausscheidung der Kieselerde liege, hierüber mögen genauere Untersuchungen entscheiden.

Aufser dem beschriebenen Allanit findet sich, wie be-

reits erwähnt wurde, im grobkörnigen Granit des Schwarzen Kruxes ein ihm nahe verwandtes cerhaltiges Mineral. Es ist dasselbe, welches ich auch im Granit bei Stützerbach, bei Suhl und Brotterode gefunden und bereits an einem anderen Orte [1]) beschrieben habe. In seiner Krystallform scheint es mit dem Allanit übereinzustimmen. Am Schwarzen Krux fand ich an den Enden zu unregelmäfsigen Spitzen ausgezogene flachgedrückte sechsseitige Säulen mit 4 Winkeln von nahebei 116° und 2 Winkeln von nahebei 128°, deren Kanten schwach abgestumpft sind. Diese Säulen lassen sich also, wie beim Allanit, auf die Flächen $\infty P \infty$. $+P\infty$. $-P\infty$. $+3P\infty$. $0P$. $-3P\infty$ zurückführen. Dagegen unterscheidet sich dieses cerhaltige Mineral vom Allanit durch seinen mehr harzartigen Glanz, durch seinen muschligen Bruch und durch sein viel stärkeres blumenkohlähnliches Aufblähen vor dem Löthrohr, ehe es zur dichten schwarzen Perle schmilzt. Auch zeigt es in seinem Vorkommen die beim hiesigen Allanit nicht beobachtete Eigenthümlichkeit, den angränzenden Feldspath blutroth zu färben und eine dem Strahligen sich nähernde Structur des letzteren zu veranlassen.

IX. *Analyse der Asche von Eiweifs und Eigelb der Hühnereier; von Dr. Theodor Poleck.*

Die von Hrn. H. Rose in seiner Abhandlung [2]) über die unorganischen Bestandtheile der organischen Körper veröffentlichten Analysen des Hühnereiweifs und Eigelbs waren zu einer Zeit ausgeführt, in welcher die Methode dieser Analysen noch nicht gehörig vervollkommt war und na-

1) v. Leonhard und Bronn, N. Jahrbuch für Mineral. etc. Jahrg. 1848. S. 199.

2) Pogg. Ann. Bd. LXXVI. S. 305—404.

mentlich die Verbrennung der mit Wasser und Salzsäure ausgelaugten Kohle in Sauerstoff einige Fehlerquellen in sich schlofs. Die obengenannte Abhandlung enthielt aber die Mittheilung mehrerer wesentlicher Veränderungen der Methode, wodurch jene Fehlerquellen vermieden werden können. Ich hielt mich daher für verpflichtet, die Analysen zu wiederholen, und da ich in denselben genau den Weg, den H. Rose angegeben hat, verfolgte, so werde ich nur die Zahlenresultate mittheilen.

I. 29 Eier enthielten 719,742 Grm. Eiweifs; davon wurden 713, 285 Grm. zur Analyse verwandt und verkohlt.

1. Der Rückstand des wäfsrigen Auszugs der Kohle wog 3,916 Grm., 0,9889 Grm. wurden zur Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors und 2,903 Grm. zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile verwandt.

0,9889 Grm.	gaben	0,125 Grm.	CO_2
-	- -	1,1715 Grm.	$AgCl$
2,903	- -	0,0105 Grm.	SiO_3
-	- -	0,2590 Grm.	$BaO\,SO_3$
-	- -	0,0605 Grm.	$2MgO + PO_5$
-	- -	2,9650 Grm.	Chloralkalien und 4,563 Grm. $KCl\,PtCl_2$
-	- -	1,5695 Grm.	$NaCl$.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

48,00	Proc.	KCl	48,00	Proc.	KCl
10,65	-	$NaCl$	10,65	-	$NaCl$
23,05	-	NaO	5,43	-	$NaO\,SO_3$
1,32	-	PO_5	30,41	-	$NaO\,CO_2$
3,06	-	SO_3	3,04	-	$3NaO + PO_5$
12,63	-	CO_2	1,18	-	NaO
0,36	-	SiO_3	0,36	-	SiO_3
99,07.			99,07.		

2. Der Rückstand des salzsauren Auszugs der Kohle betrug 0,3971 Grm. und zwar wogen die phosphorsauren Erden und das Eisenoxyd 0,188 Grm.

Letztere 0,188 Grm. gaben:

0,0195 Grm. CaO
0,1410 Grm. $2MgO + PO_5 = 0,0516$ MgO
0,1710 Grm. $2MgO + PO_5 = 0,1083$ PO_5
0,0085 Grm. Fe_2O_3.

Wenn die PO_5 auf den gefundenen Kalk- und Magnesiagehalt berechnet wird, so ergiebt sich, dafs die phosphorsauren Erden aus $2MgO + PO_5$ und $8CaO\,3PO_5$, dem Salze, welches Berzelius im dritten Bande seiner Chemie beschreibt, bestehen, denn

0,0381 Grm. $8CaO\,3PO_5$ enthalten 0,0186 Grm. PO_5 und
0,1408 Grm. $2MgO + PO_5$ - 0,0892 Grm. PO_5.

Die berechnete PO_5 beträgt 0,1078 Grm., welche mit der gefundenen Menge PO_5 genau übereinstimmt.

Ferner wurden erhalten:

0,0050 Grm. SiO_3
0,0305 Grm. CaO an CO_2 gebunden
0,0245 Grm. $2MgO + PO_5 = 0,0090$ Grm. MgO an CO_2
0,2330 Grm. Chloralkalien und 0,2645 $KCl\,PtCl_2$.

Diesen Zahlen entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

12,85	Proc.	KO
20,33	-	NaO
2,14	-	Fe_2O_3
13,69	-	$CaO\,CO_2$
4,68	-	$MgO\,CO_2$
35,47	-	$2MgO + PO_5$
9,59	-	$8CaO + 3PO_5$
1,25	-	SiO_3
100,00.		

3. Die mit Wasser und Salzsäure ausgelaugte Kohle wurde mit Platinchlorid befeuchtet und in einem flachen Platintiegel verbrannt. Sie hinterliefs 0,2395 Grm. Rückstand mit Ausschlufs von 0,059 Grm. beigemengtem Sand.

0,3317 Grm. gaben:

0,0120 Grm.	Fe_2O_3			
0,0295 -	CaO			
0,0035 -	SiO_3			
0,0950 -	$2MgO + PO_5$	= 0,0602	Grm.	PO_5
0,0340 -	$2MgO + PO_5$	— 0,0124	-	MgO
0,2130 -	Chloralkalien und	0,2930	-	$KCl\,Pt\,Cl_2$.

In 100 Theilen:

23,60	Proc.	KO
27,30	-	NaO
5,17	-	MgO
12,32	-	CaO
5,01	-	Fe_2O_3
25,14	-	PO_5
1,46	-	SiO_3.
100,00.		

Die unorganischen Bestandtheile aller drei Theile der Analysen von Eiweifsasche zusammengestellt, gaben:

1.	Rückst. des wäfsrigen Auszugs	84,32 Proc.	= 3,916 Grm.
2.	- - salzsauren -	8,54 -	= 0,397 -
3.	- der verbrannten Kohle	7,14 -	= 0,2395 -
			4,5525.

Durch ein Verfahren, welches auch bei der Correctur nicht bemerkt wurde, ist in den früher veröffentlichten Analysen des Eiweifs und Eigelbs bei Berechnung aller Bestandtheile auf 100 Th. eine falsche Berechnungsweise angewandt worden. Ich habe in der folgenden Berechnung diesen Fehler verbessert und stelle nun beide Analysen, die gegenwärtige sowohl als die frühere, zum Vergleich neben einander.

713,285 Grm. Eiweifs enthalten 4,5526 Grm. 0,65 Proc. unorganische Bestandtheile und diese bestehen in 100 Theilen aus:

nach Analyse *b*.	nach früher veröffentlichten Analysen.
41,29 KCl	42,17 KCl
9,16 $NaCl$	14,07 $NaCl$
23,04 NaO	16,09 NaO
2,36 KO	1,15 KO
1,74 CaO	2,79 CaO
1,60 MgO	3,17 MgO
0,44 Fe_2O_3	0,55 Fe_2O_3
4,83 PO_5	3,79 PO_5
11,60 CO_2	11,52 CO_2
2,63 SO_3	1,32 SO_3
0,49 SiO_3	2,04 SiO_3
99,18.	98,66.

305 Grm. Eiweifs, welche zur Analyse *b* verwandt wurden, gaben 1,8266 Grm. = 0,59 Proc. unorganische Bestandtheile.

Der ungleich gröfsere Gehalt an Kieselerde in den früheren Analysen rührt ohne Zweifel davon her, dafs bei dem Verbrennen der Kohle in Sauerstoff die angewandten Porcellan- oder Thontiegel angegriffen und so der zurückbleibenden Asche eine kleinere oder gröfsere Menge Kieselerde beigemengt wurde.

II. Das Eigelb derselben 29 Eier betrug 427,361 Grm., davon wurden 423,706 Grm. zur Analyse verwandt.

1. Der wäfsrige Auszug des verkohlten Eigelbs hinterliefs 3,502 Grm. Rückstand. 1,6065 Grm. wurden zur Analyse verwandt.

1,6065 Grm. gaben:

0,0195 Grm. Fe_2O_3
0,2140 - CaO
0,0780 - $2MgO + PO_5 = 0{,}0286$ Grm. MgO
1,6925 - $2MgPO + O_5 = 1{,}0724$ - PO_5
0,4565 - Chloralkalien und 0,8675 - $KClPtCl_2$.

Es ergiebt sich daraus folgende procentische Zusammensetzung:

10,41	KO	26,16	$KO + PO_5$
6,32	NaO	13,59	$2NaO + PO_5$
13,32	CaO	47,25	$CaO + PO_5$
1,77	MgO	7,90	$MgO + PO_5$
1,21	Fe_2O_3	4,44	$Fe_2O_3 + 3PO_5$
66,75	PO_5	99,34.	
99,78.			

2. Der Rückstand des salzsauren Auszugs betrug 0,3651 Grm.

Diese gaben:

0,0165 Grm. Fe_2O_3
0,0755 - CaO
0,0210 - $2MgO + PO_5 = 0,0077$ MgO
0,4190 - $2MgO + PO_5 = 0,2655$ PO_5.

In 100 Theilen:

4,52	Proc.	Fe_2O_3	16,59	$Fe_2O_3 + 3PO_5$
2,11	-	MgO	9,39	$MgO\ PO_5$
20,68	-	CaO	73,35	$CaO\ PO_5$
72,72	-	PO_5	99,33.	
100,03.				

3. Die mit Wasser und Salzsäure ausgelaugte Kohle wurde mit Platinchlorid befeuchtet und geglüht. Die vollständige Verbrennung derselben nahm ziemlich viel Zeit in Anspruch. Der wäſsrige Auszug der zurückbleibenden Asche reagirte sauer. Letztere betrug, nach Abzug von 0,146 Grm. Sand, 2,589 Grm.

Diese gaben:

0,0350 Grm. Fe_2O_3.
0,0355 - SiO_3
0,4405 - $CaO\ CO_2 = 0,2467$ Grm. CaO
0,1745 - $2MgO + PO_5 = 0,0639$ Grm. MgO
2,9125 - $2MgO + PO_5 = 1,8448$ Grm. PO_5
0,5425 - Chloralkalien und 1,0995 Grm. $KCl\ PtCl_2$.

In

In 100 Theilen daher:

8,19	KO	20,60	KO PO_5
4,23	NaO	13,97	NaO PO_5
2,46	MgO	11,00	MgO PO_5
9,54	CaO	33,80	CaO PO_5
1,35	Fe_2O_3	4,96	$Fe_2O_3+3PO_5$
58,56	PO_5	14,29	HO PO_5
14,29	PO_5 HO	1,38	SiO_3
1,38	SiO	100,00.	
100,00.			

Die unorganischen Bestandtheile des Eigelbs betragen:

1. Rückst. des wäfsrigen Auszugs 3,502 Grm. = 54,24 Proc.
2. - - salzsauren - 0,365 - = 5,65 -
3. - der verbrannt. Kohle 2,589 - = 40,11 -

423,706 Grm. Eigelb enthalten also 6,456 Grm. = 1,523 Proc. unorganische Bestandtheile,

208,3 Grm. Eigelb, welche zu der früher veröffentlichten Analyse *b* des Eigelbs verwandt wurden, enthielten 2,559 Grm. = 1,23 Proc. unorganische Bestandtheile.

Für beide Analysen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Gegenwärtig mitgetheilte.		Früher veröffentlichte.	
8,93	KO	8,05	KO
5,12	NaO	6,57	NaO
12,21	CaO	13,28	CaO
2,07	MgO	2,11	MgO
1,45	Fe_2O_3	1,19	Fe_2O_3
63,81	PO_5	66,70	PO_5
5,72	PO_5 HO	—	—
0,55	SiO_3	1,40	SiO_3
99,86.		99,40.	

Auch hier rührt der gröfsere Kieselsäuregehalt der früheren Analyse von den bei Verbrennung der Kohle in Sauerstoff angewandten Porcellantiegeln her.

X. *Ueber den Kastor und seine Verwandtschaft mit dem Petalit; von* Gustav Rose.

Unter dem Namen Kastor beschreibt Breithaupt[1]) ein Mineral, das, einem unregelmäfsig krystallisirten Bergkrystalle ähnlich, in den Drusenräumen des Granits von der Insel Elba vorkommt. Mit ihm zusammen findet sich noch ein anderes ebenfalls neues Mineral, das ihm äufserlich sehr ähnlich ist, und dem er deswegen den Namen Pollux gab. An den Stücken des Kastors, die Breithaupt untersuchte, und die höchstens eine Länge von $1\frac{3}{4}$ Zoll hatten, konnte er ungeachtet der im Ganzen unregelmäfsigen Bildung einzelne Flächen erkennen, die auf ein zwei- und eingliedriges Krystallisationssystem schliefsen liefsen. Hauptsächlich war eine Fläche *M* ausgezeichnet, gegen welche eine andere *P*, unter einem Winkel $128\frac{1}{7}$ bis 129° geneigt war. Parallel beiden Flächen fanden sich die Krystalle spaltbar, nach Breithaupt so deutlich wie nur der Adular nach den mit gleichen Buchstaben bezeichneten Flächen.

Die Königliche Sammlung in Berlin war durch den Dr. Krantz, in dessen Vorräthen Breithaupt den Kastor und Pollux entdeckt hatte, auch in Besitz mehrerer Stücke dieser Mineralien gekommen, die sich indessen bei näherer Untersuchung fast sämmtlich als Pollux erwiesen. Nur ein 5 Linien langes und zwei viel kleinere Stücke waren Kastor. Das gröfsere Stück zeigt nur eine einzige ziemlich gerade Fläche, die der Länge nach gestreift, und welcher eine andere unebene Fläche ungefähr unter dem von Breithaupt angegebenen Winkel von 129° aufgesetzt ist, und zwar gerade, da die Kante zwischen beiden Flächen sicht lich rechtwinklig auf der Streifung ist. Die gestreifte Fläche entspricht daher der Breithaupt'schen Fläche *M*, die andere der Fläche *P*. Dieser letzteren Fläche liegt eine andere unebene Fläche gegenüber, die mit der ersteren ei-

1) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 436.

nem horizontalen Prisma anzugehören scheint, also einem Querprisma, wenn man die Fläche *M* als Querfläche annimmt. Aufserdem finden sich Flächen, die man wohl für ein Längsprisma halten kann, auch kann man wohl eine Längsfläche unterscheiden, wenn auch dieselbe sehr uneben ist, und lauter kleine nebeneinander liegende Concavitäten enthält. Das ganze Ansehen ist demnach doch mehr das eines ein- und einaxigen als eines zwei- und eingliedrigen Krystalls, wie bei den von Breithaupt beschriebenen Krystallen.

Parallel der Querfläche fand auch ich den Krystall spaltbar, dagegen konnte ich keine zweite Spaltbarkeit nach der Fläche *P*, wohl aber nach einer ganz andern Richtung bemerken, die der Streifung von *M* parallel geht, und mit dieser Fläche einen Winkel von 141° 32′ — 35′ macht[1]). Dieser Winkel ist aber derselbe, unter welchem die zwei deutlichsten Spaltungsrichtungen beim Petalit gegeneinander geneigt sind. Da nun auch in den übrigen Eigenschaften und in der chemischen Beschaffenheit, nach Breithaupt und Plattner, der Kastor dem Petalit sehr nahe steht, so veranlafste mich diefs eine nähere Vergleichung beider Mineralien anzustellen.

Ich suchte zuerst selbst die Neigung der Spaltungsflächen beim Petalit zu bestimmen. Mit grofser Genauigkeit konnte diefs indessen nicht geschehen, da bei den mir zu Gebote stehenden Stücken des Petalits die Spaltbarkeit nach der zweiten Fläche weniger deutlich als beim Kastor war, doch fand ich den Winkel nur von 141° 35′ bis 142° abweichend. Beim Petalit findet sich in derselben Zone auf der andern Seite von *M* noch eine dritte Spaltungsrichtung, die nach Breithaupt mit *M* den Winkel von 117° macht; diese habe ich beim Kastor, da ich das Stück nicht zerschlagen mochte, mit Sicherheit nicht wahrgenommen; die Spalt-

1) Da ich parallel *P* keine Spaltbarkeit bemerken konnte, so mufs man wohl annehmen, dafs Breithaupt die Spaltungsflächen nicht gemessen, und nur angenommen hat, dafs die Spaltbarkeit parallel den Flächen *P* und *M* geht.

barkeit ist dieser Richtung nach auch beim Petalit nur unvollkommen.

Die Härte giebt Breithaupt beim Kastor etwas gröfser als die des Adular's an; beim Petalit ist sie ganz ebenso.

Das specifische Gewicht fand Breithaupt beim Kastor in verschiedenen Versuchen 2,382; 2,387; 2,388 2,389; 2,390; 2,392; 2,398; 2,401. Beim Petalit beträgt es nach Arfvedson 2,42 nach C. Gmelin 2,426 [1]).

Vor dem Löthrohr schmilzt der Kastor nach Plattner in dünnen Splittern schwer zur Kugel, die ganz blasenfrei, farblos und durchsichtig ist und färbt die äufsere Flamme intensiv carminroth. Ebenso ist das Verhalten des Petalits; die rothe Färbung der Flamme vielleicht nur etwas geringer. Auch das Verhalten gegen Flüsse ist bei beiden ganz gleich.

Von Chlorwasserstoffsäure werden beide gar nicht angegriffen.

Die chemische Zusammensetzung des Kastors und des Petalits ist nach Plattner und Hagen:

Lithion	2,714	2,660
Natron	Spur	2,273
Kali	Spur	—
Thonerde	19,286	18,000
Kieselsäure	78,000	77,067
	100,0.	100,0.

1) Clarke giebt es zu 2,45 an (Dana Mineralogie 2. Aufl. S 360.). Wahrscheinlich ist diefs Gewicht bei dem Amerikanischen Petalit bestimmt. Ich bemerke nur dabei, dafs die Stücke, welche die Königl. Sammlung in Berlin als Petalit von Bolton in Massachusets erhalten hatte, vor dem Löthrohr ein ganz anderes Verhalten haben, als der Petalit von Utön, viel leichter und mit Aufschäumen schmelzen, und die Flamme dabei stark gelb und gar nicht roth färben, daher kein Petalit sind; sie sind theils dicht, theils körnig, haben in letzterem Fall nur eine undeutliche Spaltbarkeit, so dafs sich ihre Structur nicht bestimmen läfst. Ob hiernach der Petalit von Bolton überhaupt in Frage zu stellen ist, mufs ich dahin gestellt seyn lassen; eine Analyse des Petalits von Bolton ist mir nicht bekannt geworden.

Aus dem Angegebenen ergiebt sich, dafs der ganze Unterschied des Kastors von dem Petalite in dem unbedeutend niedrigeren specifischen Gewichte des ersteren, und in seinem fast gänzlichen Mangel an Natron besteht. Wahrscheinlich stehen diese beiden Unterschiede untereinander im Zusammenhang, und das niedrige spec. Gewicht des Kastors wird durch die Abwesenheit des Natrons hervorgebracht. Wenn so auch beide Substanzen nicht vollkommen mit einander übereinstimmen, so sind sie doch für zwei isomorphe Substanzen anzusehen, da ein Unterschied in der Krystallform nicht stattfindet, und die dritte unvollkommene Spaltungsfläche des Petalits, die beim Kastor nur mit Unsicherheit nachgewiesen ist, bei genauerer Untersuchung gewifs auch gefunden werden wird. Für die genauere Ermittelung der chemischen Formel wäre es aber wünschenswerth, dafs beide vergleichend von Neuem untersucht würden, da Plattner aus seiner Analyse des Kastors die Formel

$$\dot{L}i\,\dddot{S}i^{3} + 2\,\ddot{A}l\,\dddot{S}i^{3}$$

Berzelius für den Petalit von Utön nach der Hagen'schen Analyse die Formel

$$(\dot{L}i,\ \dot{N}a)^{3}\ \dddot{S}i^{4} + 4\,\ddot{A}l\,\dddot{S}i^{4}$$

aufgestellt hat.

Wenn somit der Kastor auch kein ganz neues Mineral, wenigstens keine neue Gattung ist, so ist dessenungeachtet die Entdeckung desselben sehr interessant, da der Petalit, wenn auch in Utön keine grofse Seltenheit, doch bis jetzt nur an wenigen anderen Orten vorgekommen ist. Man führt von diesem Bolton in Massachusets an, sowie auch die Nordküste des Ontario-Sees bei York in Kanada, doch möchte nach dem was oben anführt ist, das erstere Vorkommen noch zweifelhaft seyn.

XI. *Der Mangan-Idokras;* *vom Bergexpectanten Websky.*

Gestalt. Die Krystallform hat den Habitus des Idokrases. Die wenig ausgebildeten Krystalle sind in Quarz eingewachsen, zeigen die erste und zweite Säule mit starker Streifung in der Richtung der Hauptaxe; nächstdem erscheint das erste Octaëder ziemlich vorherrschend. Meistentheils bildet das Mineral feinkörnige mit Quarz und Manganoxydul verwachsene Massen.

Farbe; vorherrschend blofs schwefelgelb bei feinkörniger Beschaffenheit; reine durchscheinende Körner zeigen hohe honiggelbe Färbung. Der Strich ist weifs.

Härte wurde wegen der vielfachen Einmengungen nicht sicher bestimmt;

Chemisches Verhalten. Das Mineral wird von Salzsäure nur im geringen Maafse angegriffen. Für sich und auf der Kohle geschmolzen besitzt es ziemlich die Schmelzbarkeit anderer Idokrase. Die dunkelbraune, fast schwarze Schlacke giebt ein zimmtbraunes Pulver, welches durch heifse Schwefelsäure leicht zersetzt wird. Aus der Lösung fällt wäfsriges Ammoniak ein anfangs hellbraunes Gemenge von Thonerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, das an der Luft schwarzbraun wird. Aufserdem giebt Oxalsäure einen deutlichen Niederschlag von Kalkerde; die Reaction von Magnesia blieb zweifelhaft. Mit wenig Soda im Reductionsfeuer auf Kohle behandelt, bildet das Fossil eine schwarze glänzende Perle. Ein gröfserer Zusatz von Soda erzeugte gröfsere Strengflüssigkeit, und nimmt die Schlacke eine eisenschwarze Metall- glänzende Oberfläche an.

Boraxglas wird schon bei einem geringen Zusatz des Minerals in der Oxydationsflamme tief amethystfarben gefärbt. Die Reductionsflamme und ein Zusatz von Zinn erzeugt schwache Eisenreaction.

Phosphorsalz nimmt langsam eine blaurothe Färbung an.

Fundort. Der Mangan-Idokras kommt mit Mangan-Epidot, Heteroklin und einem noch nicht näher untersuchten kirschrothen, leicht schmelzbaren Glimmer vor, der aber kein Lithion enthält, in Quarz eingewachsen bei St. Marcell in Piemont.

XII. *Versuch, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts zu bestimmen; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Compt. rend. T. XXIX. p.* 90.)

Es ist mir gelungen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes merkbar zu machen durch eine Methode, die mir ein neues Mittel zu liefern scheint, diefs wichtige Phänomen mit Genauigkeit zu studiren. Diese Methode beruht auf folgenden Grundsätzen.

Wenn sich eine Scheibe in ihrer Ebene um den Mittelpunkt ihrer Figur mit grofser Geschwindigkeit dreht, so läfst sich die Zeit, die ein Punkt des Umlaufs zur Durchlaufung eines sehr kleinen Winkelraums z. B. eines 0,001 des Umfangs gebraucht, in Betracht nehmen.

Ist die Umdrehungs-Geschwindigkeit hinreichend grofs, so ist diese Zeit insgemein sehr kurz; bei 10 und 100 Umläufen in der Sekunde beträgt sie nur 0,0001 und 0,00001 Sekunde. Ist die Scheibe, nach Art der gezahnten Räder, am Umfange in gleichgrofse, abwechselnd volle und ausgeschnittene, Stücke getheilt, so hat man für den Durchgang eines jeden Stücks durch einen und denselben Punkt des Raums, dieselben sehr kleinen Bruchtheile.

Während derselben so kurzen Zeiträume durchläuft das Licht ziemlich mäfsige Strecken, 31 Kilometer für den ersten Bruch, 3 Kilometer für den zweiten.

Erwägt man, was vorgeht, wenn ein Lichtstrahl durch die Abtheilungen einer solchen rotirenden Scheibe geht, so

gelangt man zu der Folgerung, dafs wenn der Strahl, nach seinem Durchgang, mittelst eines Spiegels reflectirt und zur Scheibe zurückgesandt wird, in der Weise, dafs er sie abermals in demselben Punkt des Raumes trifft, er alsdann, vermöge der Fortpflanzungs-Geschwindigkeit des Lichts entweder *durchgelassen* oder *aufgefangen* werden mufs, je nach der Geschwindigkeit der Scheibe und nach dem Abstande, in welchem die Reflexion geschieht.

Andererseits ist ein System von zwei Fernröhren, die einander zugewandt sind, so dafs man das Fadenkreuz des einen im Brennpunkt des andern sieht, mit Eigenschaften versehen, welche die Verwirklichung dieser Bedingungen leicht gestatten. Es genügt nämlich, einen Spiegel im Brennpunkt des einen zu befestigen und das Ocularstück des anderen dahin abzuändern, dafs man zwischen dem Brennpunkt und dem Ocular ein durchsichtiges, um 45° gegen die Axe geneigtes Glas anbringt, um das Licht einer Lampe oder der Sonne seitwärts aufzufangen und nach dem Brennpunkt hinzuwerfen. Bei dieser Einrichtung wird das Licht, welches, in der vorausgesetzten sehr kleinen Erstreckung des vom Objectiv des zweiten Fernrohrs dargebotenen Bildes den Brennpunkt durchdringt, gegen diesen projicirt und in dessen Brennpunkt zurückgeworfen, so dafs es denselben Raum durchläuft, um abermals durch den Brennpunkt des ersten Fernrohrs zu gehen, wo man es mittelst des Oculars und durch das Glas beobachten kann.

Diese Einrichtung gelingt sehr gut, selbst wenn man die Fernröhre bedeutend von einander entfernt; bei Fernröhren von 6 Centimetern Oeffnung kann die Entfernung 8 Kilometer betragen, ohne dafs das Licht zu sehr geschwächt würde. Man sieht alsdann einen *leuchtenden Punkt*, ähnlich einem Stern, gebildet von dem Licht, welches von diesem Punkt ausgegangen ist, einen Raum von 16 Kilometern durchlaufen hat, und darauf genau zu demselben Punkt zurückgekehrt ist, bevor es in das Auge gelangt.

Durch diesen selben Punkt nun mufs man die Zähne der rotirenden Scheibe gehen lassen, um die bezeichneten

Erscheinungen hervorzubringen. Der Versuch gelingt sehr gut, und man sieht, je nach der mehr oder weniger großen Rotationsgeschwindigkeit, den Lichtpunkt erglänzen oder sich gänzlich verdunkeln. Unter den Umständen, unter welchen der Versuch gemacht wurde, geschah die erste Verfinsterung bei 12,6 Umläufen in der Sekunde. Bei doppelter Geschwindigkeit erglänzte der Punkt aufs Neue; bei dreifacher Geschwindigkeit entstand eine zweite Verfinsterung; bei vierfacher Geschwindigkeit erglänzte der Punkt abermals und sofort.

Das erste Fernrohr befand sich im Belvedere eines zu Suresnes gelegenen Hauses, das andere auf der Höhe des Montmartre, in einer Entfernung von beiläufig 8633 Metern.

Die Scheibe mit siebenhundert Zähnen versehen, ward von einem durch Gewichte getriebenem Räderwerk, das Hr. Froment angefertigt hat, in Bewegung gesetzt, und mittelst eines Zählers die Umdrehungsgeschwindigkeit gemessen. Das Licht war das einer Lampe von großer Helligkeit.

Diese ersten Versuche lieferten für die Geschwindigkeit des Lichts einen Werth, der wenig von dem von den Astronomen angenommenen abweicht. Das Mittel aus 28 bisher angestellten Beobachtungen, gab nämlich diesen Werth zu 70948 Lieues, von 25 auf den Grad.

Sobald alle Umstände des Versuchs vollständig studirt sind, werde ich die Ehre haben, der Akademie eine ausführliche Abhandlung zu überreichen.

XIII. *Ueber die Elektricitäts-Entwicklung bei Ablöschung erhitzter Metalle in Flüssigkeiten; aus einem Schreiben des Hrn. F. C. Henrici.*

Harste d. 27. Januar 1850.

Erlauben Sie mir einen kurzen Bericht über eine Reihe von Versuchen, welche ich angestellt habe, um die bei der Ablöschung erhitzter Metalle in Flüssigkeiten stattfindende Elektricitätsentwiklung, welche früher von Pouillet und neuerlich von Reich mit Hülfe des Elektroskops so schön nachgewiesen worden ist, am Galvanometer sichtbar zu machen. Ich habe diese Versuche mit zwei an einer zweckmäfsigen mechanischen Vorrichtung angebrachten und durch diese mit dem Galvanometer verbundenen Platindrähten von etwa 1 Millimeter Dicke ausgeführt, welche, nachdem der eine in einer Weingeistflamme glühend gemacht worden, vermittelst jener Vorrichtung gleichzeitig in die zu prüfende (in einem kleinen Glase oder Porzellangefäfse befindliche) Flüssigkeit eingesenkt wurden. Um die Verunreinigung des zu glühenden Drahts durch die Weingeistflamme möglichst zu verhüten, habe ich die Lampe nicht mit gewöhnlichem Brennspiritus, sondern mit gutem Alkohol gefüllt und zur Erreichung gröfserer Homogenität der beiden Drähte auch den kalt einzusenkenden Draht zuvor stark geglüht und bei jedem Versuche nach vorheriger Reinigung einige Male durch die Flamme gezogen. Auf die Reinigung beider Drähte vor jedem Versuche wurde die gröfste Sorgfalt verwendet. Auf diese Weise habe ich folgende Reihe von Angaben erlangt:

Flüssigkeiten.	Elektricität des abgelöschten Drahts.	Ausweichungen d. Galvanometernadel.
Schwefelsäure concentr.	positiv	15°, 15°
do. mit $\frac{1}{2}$ Wasser	do.	20°, 15°
Salpetersäure concentr.	do.	54°, 46°
do. mit $\frac{1}{2}$ Wasser	do.	36°, 45°, 45°

Flüssigkeiten.	Elektricität des abgelöschten Drahts.	Ausweichungen d. Galvanometernadel.
Salzsäure concentr.	negativ	35°, 34°
do. mit $\frac{1}{7}$ Wasser	do.	25°, 25°
Essigsäure	do.	8°, 9°
Oxalsäure	do.	22°, 18°
Aetzkalilösung concentr.	do.	20°, 26°
do. verdünnt	do.	40°, 50°, (20°)
Aetzammoniak	positiv	22°, 15°, (7°)
Kohlensaures Natron	negativ	14°, 14°
do. Kali	do.	8°, 14°, 13°
Schwefelsaures Kali	do.	4°, 5°, 7°
do. Magnesia	positiv	4°, 4°, 5°
Blutlaugensalz	negativ	90°++, 90°++[1]), (90°++)
Kupfervitriol	do.	12°, 9°
Salpetersaures Silber	do.	18°, 10°, 10°
Chlorsaures Kali	do.	7°, 6°
Zinnchlorür	positiv	13°, 15°, 9°
Zinnchlorid	do.	35°, 24°, 23°
Kupferchlorid	do.	34°, 30°, (10°)
Eisenchlorür	negativ	35°, 37°, (20°)
Eisenchlorid	positiv	90°++, 90°++
Schwefelsaures Eisenoxyd	do.	90°+, 90°+
do. Eisenoxydul	negativ	90°+, 90°+, (52°)
Manganchlorür	do.	4°, 4°, 3°
Salmiak	positiv	4°, 2°, 2°
Chlorbarium	negativ	3°, 4°
Jodkalium	positiv	14°, 22°, 20°
Quecksilberchlorid	negativ	5°, 5°
Salpetersaures Quecksilb.	positiv	90°+, (7°)
Schneewasser	negativ	6°, 5°
Schneewasser mit einem Tropfen Schwefelsäure	do.	10°, 10°
Schneewasser mit einem Tropfen Salpetersäure	do.	8°, 9°

1) Die Nadel schlug an die Hemmung.

Flüssigkeiten.	Elektricität des abgelöschten Drahtes.	Ausweichungen d. Galvanometernadel.
Sehr verdünnte Schwefelsäure	positiv	6°, 3°
Sehr verd. Schwefelsäure mit ein. Stückchen Zink	negativ	60°, 40°, 90°
Brennspiritus	do.	4°, 4°.

Da mir nach Vollendung dieser Versuchsreihe das Bedenken kam, ob auch vielleicht eine elektromotorische Einwirkung der Flüssigkeit auf den kalt einzusenkenden Draht Einfluſs auf das Resultat gehabt haben möchte, so habe ich nachträglich mehre Versuche ausgeführt, bei denen dieser Draht nach jeder Reinigung nicht nur ausgeglüht, sondern auch durch Eintauchen in rectificirtes Terpenthinöl mit einer zarten Harzschicht überzogen wurde. Die hierbei beobachteten Ablenkungen (es sind die in Klammern eingeschlossenen) zeigen, wie Sie sehen, nur in der Gröſse (was begreiflich ist), nicht aber in der Richtung eine Verschiedenheit von den übrigen, so daſs an dem elektrischen Erfolge der Ablöschung, sowie die obigen Angaben denselben darstellen, nicht zu zweifeln seyn dürfte.

Wie Reich, so habe auch ich bemerkt, daſs der Erfolg von dem Verspritzen der Flüssigkeit abhängt und daher am gröſsten war, wenn der geglühte Draht beim Einsenken die sehr nahe unter der Rothgluth liegende Temperatur hatte, bei welcher das Verspritzen am lebhaftesten geschieht.

In der Qualität der Erscheinung weichen meine Versuchsergebnisse von denen Pouillet's und Reich's vielfach ab. Während Letzterer die Elektricität des erhitzten Platintiegels, in welchem das Verspritzen der Flüssigkeit geschah, nur bei Anwendung von Kalilösung positiv, sonst immer negativ fand, zeigen meine Versuche bei der Kalilösung umgekehrt eine negative Elektricität des abgelöschten Drahts und bei den übrigen Flüssigkeiten eine solche Verschiedenheit in Qualität und Intensität daſs es nicht gelingen will, etwas Gesetzmäſsiges darin zu erkennen. Wie

sonderbar ist es z. B., dafs die verdünnte Schwefelsäure für sich allein eine positive Ablenkung der Galvanometernadel von nur wenigen Graden, dagegen eine negative von 60° und mehr hervorbrachte, als in derselben durch ein kleines Stückchen Zink eine Wasserstoffentwickelung bewirkt wurde? Uebrigens sind meine Versuche so oft wiederholt, dafs ich die Ergebnisse derselben für sicher halten zu dürfen glaube. Dafs aber manche Flüssigkeiten durch Eintauchen glühenden Platins ohne Zweifel eine Zersetzung erleiden, kann nicht ohne Einflufs auf die Elektricitätsentwikelung seyn. Auch habe ich in vielen Fällen den abgelöschten Draht angegriffen gefunden, namentlich bei der Kalilösung. —

XIV. *Ueber den Diamagnetismus des Eises; von C. Brunner, Sohn.*

Herr Faraday hat schon in seiner ersten Arbeit über neue magnetische Wirkungen und den magnetischen Zustand aller Substanzen gezeigt, dafs Wasser diamagnetisch ist. In der Versammlung der Naturforscher zu Venedig im verflossenen Herbst theilte Hr. Bancalari aus Genua seine interessante Entdeckung mit, dafs verschiedene Flammen von den Polen eines Magneten abgestofsen werden, und eine Notiz des Institut No. 731 enthält die fernere Entdeckung des Hrn. Bancalari, dafs der Wasserdampf ebenfalls stark diamagnetisch ist, was auch von Hrn. Zantedeschi bestätigt wurde.

Es ist nicht ohne Interesse das Verhalten des Wassers gegen den Magneten auch in seiner dritten Aggregatform, als Eis, zu kennen. Um dieses zu prüfen, brachte ich das an einem einfachen Coconfaden horizontal aufgehängte Eisstäbchen zwischen die Pole eines kräftigen Elektromagneten. Die Pole bestanden aus Eisenspitzen, welche beliebig genähert oder von einander entfernt werden konnten. Wenn das Eisstäbchen in eine solche Lage gebracht wurde,

dafs seine Längenaxe sich in der Verbindungslinie der beiden Pole befand, so wurde es abgestofsen und suchte sich aequatorial zu stellen. Aus dieser, durch öftere Wiederholung bestätigten Erscheinung geht hervor, dafs das *Eis* ebenfalls *diamagnetisch* ist.

XV. *Ueber die in verschiedenen Höhen aufgefangenen Regenmengen; von Hrn.* C. C. Person.

(*Compt. rend. T. XIX. p.* 281.)

Dicke der Regenschicht, gefallen zu Besançon, im Fakultätsgebäude und im Fort Bréguille, erstere mit *F*, letztere mit *B* bezeichnet, und beide in Millimetern ausgedrückt. Höhen-Unterschied = 191 Met.; horizontale Entfernung = 1360 Met.

	1846.		1847.		1848.		1849.	
	B.	*F.*	*B.*	*F.*	*B.*	*F.*	*B.*	*F.*
Januar	25,0	92,6	26,3	38,8	8,0	24,4	51,6	154,2
Februar	12,1	49,2	8,0	58,3	48,3	141,1	12,6	54,5
März	59,0	102,0	21,5	51,4	54,0	147,8	12,5	50,7
April	59,3	121,8	92,0	168,7	75,4	170,6	47,1	109,4
Mai	70,0	95,0	54,0	73,3	39,3	56,6	60,5	112,4
Juni	20,7	36,5	56,3	83,4	91,0	122,8	84,0	104,0
Juli	49,8	73,9	72,2	94,9	82.2	108,2	60,2	110,0
August	89,5	99.0	114,0	169,6	84,1	137,4	40,3	49,9
September	54,5	58,2	38,7	83,4	40,6	64,7		
October	104,1	150,4	89,0	139,0	87,0	109,5		
November	77,0	112,6	17,9	35,0	38,9	111,2		
December	29,0	119,4	13,9	53,2	14,8	42,8		

Aus dieser Tafel ist ersichtlich, dafs zu Besançon vom 1. Jan. 1846 bis zum 1. Sept. 1849, während der heifsesten Monate, d. h. Juni, Juli und August, auf die untere Station 119 und auf die obere 84 Centimeter Regen gefallen sind; der Unterschied 35 macht 29 Proc. von der auf die untere Station gefallenen Menge, die wir als Ausgangsglied nehmen werden.

Macht man dieselbe Rechnung für die übrigen neun Monate, so findet man einen fast doppelten Unterschied, statt 29 Proc., nämlich 53.

Zu Paris ist in derselben Periode der Gang der nämliche. Der im Hofe der Sternwarte gesammelte Regen übertrifft den auf der Terasse im Sommer um 7, und in der übrigen Jahreszeit um 13 Proc. Das Verhältnifs wechselte also vom Einfachen auf das Doppelte wie in Besançon.

Kürze halber wurden hier die vier Jahre zusammengefafst. Dasselbe Resultat findet man indefs, wenn man die Jahre einzeln betrachtet; nur zeigen sich geringe Schwankungen in den Verhältnissen.

Trotz der örtlichen Verschiedenheiten und ungeachtet der Höhen-Unterschied beider Pluviometer bei weitem nicht gleich ist, da er zu Besançon 194 und zu Paris nur 27 Meter beträgt, befolgt der Unterschied zwischen der unten und oben gesammelten Regenmenge einen gleichen Gang. Dieser Unterschied ist im Sommer immer viel geringer als im Winter, durchschnittlich in den heifsesten Monaten nur die Hälfte von dem, was er im übrigen Jahre beträgt.

Kürzlich hat Hr. Acosta eine Reihe udometrischer Beobachtungen veröffentlicht, die in Neu-Granada in Höhen von 1000 bis 2600 Metern über dem Meere angestellt sind. Die nun für Paris und Besançon bestätigte Thatsache, dafs der Unterschied der in verschiedenen Höhen gesammelten Regenmengen kleiner ist im Sommer als im Winter, erlaubt in den Beobachtungen des Hrn. Acosta eine Regelmäfsigkeit zu erblicken, die er selbst vielleicht nicht bemerkt, wenigstens nicht hervorgehoben hat.

Vergleicht man die beiden höheren Stationen mit der niedrigsten, St. Anna, so sieht man, dafs der Unterschied der Regenmengen in den sechs Sommermonaten sehr viel kleiner ist als in den sechs Wintermonaten. Zu Baja z. B. beträgt dieser Unterschied im Sommer nur 5 Proc., im Winter dagegen 46. Zu Bogota ist derselbe weniger hervorstechend, doch immer noch sehr merklich, weil er 20 Proc. im Sommer und mehr als 60 im Winter beträgt. Und diefs sind dort die Resultate von wenigstens fünfjährigen Beobachtungen.

Warum ist nun der Unterschied der Regenmengen in

verschiedenen Höhen minder grofs im Sommer als im Winter? Ich habe früher die gröfsere Höhe der Dampfatmosphäre im Sommer als Ursache angegeben. Gegenwärtig nenne ich eine zweite Ursache, die in Hrn. Acosta's Beobachtungen recht deutlich ist, nämlich die Verdampfung, welche die Regentropfen im Fallen erleiden. Offenbar mufs diese Verdampfung im Sommer bedeutender seyn; man begreift, dafs dann in das untere Pluviometer weniger Wasser fallen konnte als in das obere. Wirklich geschieht diefs auch oft in Neu-Granada während der heifsesten Monate, und eben so geschah es zu Paris im Jahre 1847, und zwar in einem der heifsesten Monate, im Juni.

Um endlich die Sache auf die Spitze zu stellen, begreift man, dafs eine hoch gehende Wolke, die sich in Regen auflöst, keinen Regen auf den Erdboden senden würde, wenn die Verdampfung der Tropfen während des Fallens vollständig wäre; nahezu geschieht diefs auf einer Beiwacht, wenn man an offenem Feuer vor Regen Schutz sucht. Die Bedingungen zu dieser vollständigen Verdampfung scheinen sich in gewissen heifsen Ländern mit ebenen Sandflächen zu verwirklichen, und möglich wäre es, dafs der Regenmangel Aegyptens von dieser Ursache herrührte.

Wie dem aber auch sey, so ist es doch gegenwärtig durch die Beobachtungen in Paris, Besançon und Neu-Granada festgestellt, dafs der Unterschied der in verschiedenen Höhen gesammelten Regenmengen kleiner ist im Sommer als im Winter [1]), und diefs rührt wahrscheinlich gröfstentheils davon her, dafs im Sommer die Regentropfen beim Herabfallen eine beträchtlichere Verdampfung erleiden.

1) Zu demselben Resultat sind auch schon die HH. Gray und Phillips durch ihre in den Jahren 1832 bis 1835 zu York angestellten Beobachtungen gelangt. Siehe d. Annal. Bd. 33, S. 215; Bd. 38, S. 235 und Bd. 43, S. 422. P.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1850. ANNALEN №. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIX.

I. *Ueber den Ursprung der elektromotorischen Kraft in der Daniell'schen Kette. Ein Beitrag zur Contacttheorie; von R. Kohlrausch.*

In meinem letzten Aufsatze über „*die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen Kette*" habe ich die Behauptung aufgestellt, dafs an der Bildung der Triebkraft einer Daniell'schen Kette die Berührung der Metalle durch die Flüssigkeiten einen bedeutenden Antheil nehme und den Beweis zu liefern versprochen, dafs dieser Antheil unverändert bei allen Strömen fortbesteht. Diesen Beweis will ich jetzt im §. 1. nachholen und dann im §. 2. einen Versuch mittheilen, die elektrischen Differenzen, welche zwischen den Körpern der genannten Kette, also zwischen Zink und Kupfer, Zink und Zinkvitriol, Kupfer und Kupfervitriol obwalten, einzeln nach demselben Mafsstabe zu messen. Auf die Resultate dieser Messungen bauend, kann ich dann im §. 3. versuchen, den Thatsachen, auf welche Hr. Buff (diese Ann. Bd. 73, S. 510) seine Ansicht stützt, dafs in der Daniell'schen Kette bei namhaften Strömen lediglich von dem elektrischen Unterschiede des metallischen Zinks und Kupfers die Triebkraft herrühre, eine andere Auslegung zu geben, womit die im §. 4. vorzulegenden Versuche zusammenhängen welche zu beweisen scheinen, dafs in der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure gebildeten Becquerel'schen Kette nicht die elektrische Differenz zwischen den beiden Flüssigkeiten, sondern deren elektrischer Einflufs auf das Platin den Grund zur Elektricitätsbewegung abgebe.

§. 1. Die Daniell'sche Kette verdankt einen grofsen Theil ihrer Triebkraft auch bei starken Strömen der Berührung der Metalle durch die Flüssigkeiten.

Des Zusammenhanges wegen citire ich kurz das Ergebnifs einiger Messungen aus meinem im Eingange angeführten Aufsatze.

a. Ein Condensator, welcher aus einer Zink- und einer Kupferplatte bestand, ward durch Verbindung dieser Platten mittelst eines Zinkdrahtes mit der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer, welche durch Zn|Cu bezeichnet werden mag, geladen. Das Dellmann'sche Elektrometer lieferte für diese Ladung die Zahl 4,17.

b. Die Platten des Condensators wurden mit den gleichnamigen Metallen einer mit Kupfer- und Zinkvitriol erbauten einfachen und geöffneten Daniell'schen Kette verbunden, so dafs eine Berührung heterogener Metalle nicht stattfand. Das Elektrometer zeigte für die Stärke dieser durch den Einflufs *F* der Flüssigkeiten allein hervorgebrachten Ladung die Zahl 4,48 [1]).

c. Die Platten des Condensators wurden mit den ungleichnamigen Metallen derselben Kette verbunden. Die Ladung mufste jetzt aus 2(Zn|Cu) + F bestehen und das Instrument bestätigte diese Vermuthung mit hinreichender Genauigkeit und zwar in derselben Weise, die Kette mochte unmittelbar vorher geschlossen gewesen seyn oder länger geöffnet gestanden haben.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs man die Spannung an den Polen der offenen Daniell'schen Kette als eine Summe anzusehen hat, deren einer Summand die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer ist, während der andere von dem elektrischen Einflusse *F* der Flüssigkeiten herrührt, welcher, wie sich später zeigen wird, dem Umstande zugeschrieben werden mufs, dafs die nega-

1) Um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, soll der versprochene Beweis, dafs die im Gebrauche des Condensators liegenden Fehlerquellen das Verhältnifs der Zahlen 4,17 und 4,48 nur unbedeutend afficiren können, in der zweiten Anmerkung zum §. 2. nachgeliefert werden.

tive Erregung des Zinks durch den Zinkvitriol weit gröfser ist als die des Kupfers durch den Kupfervitriol.

Es entsteht nun aber die Frage:

1) ob das, was hier von der elektroskopischen Spannung an den Polen der offenen Kette gesagt ist, ebenso von der elektromotorischen Kraft gültig sey, und wenn man dieses annehmen zu dürfen glaubt, ob

2) diese Kraft durch namhafte Ströme, also bei gehöriger Verkürzung der Kette unverändert fortbestehe?

Beide Fragen scheinen mir bejaht werden zu müssen.

Zu 1. *A*. Ich habe früher bewiesen (diese Ann. Bd. 75, S. 220), dafs die elektromotorische Kraft verschiedener Ketten der elektroskopischen Spannung proportional ist, welche dieselben im Momente der Oeffnung an ihren Polen zeigen [1]). Dadurch wird gewifs, dafs die elektromotorische Kraft einer geschlossenen und die Spannung an den Polen der geöffneten Kette Ausflüsse von einer und derselben Grundkraft sind, und dafs man, abgesehen davon, ob man mit den Anhängern der Contacttheorie diese Grundkraft in den elektrischen Differenzen der in der Kette sich berührenden Körper erblicken wolle, doch ihre Gröfse sowohl mit der Magnetnadel als mit dem Elektrometer zu messen und in den Rechnungen, sobald es sich um Vergleichungen handelt, statt der elektromotorischen Kraft die Spannung an den Polen zu setzen berechtigt ist. In sofern ist also die elektromotorische Kraft mit der Spannung an den Polen gleichbedeutend; beide geben an verschiedenen Ketten ein vergleichbares Maafs jener Grundkraft.

Daraus schon ist zu schliefsen, dafs wenn bei irgend einer Kette die Spannung der Pole auch noch im Momente der Oeffnung eine aus zwei bestimmten Summanden zusammengesetzte Gröfse ist, ebenfalls die Triebkraft eine aus zwei solchen Summanden zusammengesetzte Kraft seyn

1) Zu dem Ende wurde bei jeder von ihnen die elektromotorische Kraft durch die Wheatstone'sche Methode mit Hülfe der Magnetnadel gemessen, die Spannung an den Polen aber durch den Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer.

werde. Dieses erhält eine Bestätigung durch das Folgende.

B. Bei meiner Untersuchung über die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen Kette, welche in dem Hauptversuche an der Daniell'schen Kette angestellt wurde und eine vollkommene Bestätigung der Ohm'schen Theorie lieferte, sollte unter gewissen Umständen die Spannung u in verschiedenen Punkten der geschlossenen Kette zuerst direct gemessen und dann aus der reducirten Länge l der ganzen Kette, aus einer mit jenen Umständen zusammenhängenden Länge λ eines Theiles derselben und aus der Spannung k zwischen den Polen der geöffneten Kette berechnet werden. Wenn nun in der dazu benutzten Ohm'schen Formel $\frac{k\lambda}{l} = u$ für k die aus jenen beiden Summanden Zn|Cu und F zusammengesetzte Gröfse der Spannung gesetzt werden mufste, um mit der directen Messung übereinstimmende Zahlen zu liefern, so ist das ein Beweis, dafs in der geschlossenen Kette dieselbe Grundkraft thätig war, welche in der offenen die Pole mit Elektricität anfüllte. Dabei möge nur noch bemerkt werden, dafs das k der eben citirten Formel in der Ohm'schen Theorie sich in gar nichts von dem k unterscheidet, welches in der Formel für die Stromstärke $\frac{k}{l} = i$ figurirt und mit dem Namen der elektromotorischen Kraft oder der Triebkraft belegt wird.

Zu 2. Bei dem eben unter *B* angeführten Versuche war jedoch eine sehr lange Kette angewendet, mithin eine sehr geringe Stromstärke vorhanden, und es könnte nun die Frage aufgeworfen werden, ob bei wachsenden Strömen die Triebkraft entweder allmählig oder plötzlich geringer werde. Wir wissen von manchen Ketten, dafs sie die elektromotorische Kraft desto geringer finden lassen, je stärkere Ströme bei der Messung verwendet werden, doch zeigt sich diese Abnahme nur allmählig mit dem Wachsen der Stromstärke und nicht sprungweise, und aufserdem ist sie bei der Daniell'schen Kette, so viel ich weifs, bisher nicht bemerkt. Da es indessen möglich seyn könnte, dafs die

Triebkraft dieser Kette unter Anwendung so schwacher Ströme überhaupt noch gar nicht bestimmt und mit der bei namhaften Strömen gefundenen verglichen wäre, so unternahm ich folgenden Versuch, welcher, indem er eine neue Bestätigung der Ohm'schen Theorie liefert, nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Nach Ohm's Theorie vertheilt sich die Spannung k der Pole einer geöffneten Kette so in der geschlossenen, dafs der Unterschied u in der Spannung zweier Punkte des Schliefsungsbogens, welche die reducirte Länge λ zwischen sich haben, gefunden wird, wenn man das Product von λ durch die Länge l der ganzen Kette dividirt. Verkürzt man nun nach und nach dieses λ, indem man immer mehr Draht aus dem Schliefsungsbogen entfernt, bestimmt dabei jedesmal die Spannung u der beiden selben Punkte direct durch das Elektrometer, und giebt dann doch die Formel $\frac{k\lambda}{l} = u$ mit diesen Messungen übereinstimmende Resultate, so ist das ein Beweis, dafs k, was nach dem Obigen die Triebkraft der Kette genannt werden darf, unverändert geblieben ist, dafs also bei wachsenden Strömen der elektrische Einflufs F der Flüssigkeiten sich nicht vermindert hat.

Zu dem Versuche selbst bediente ich mich wieder eines aus Zink und Kupfer construirten Condensators. Die Kupferplatte blieb durch einen Kupferdraht mit der Erde in leitender Verbindung; die Zinkplatte ward nach der Ladung an dem Elektrometer geprüft. Zunächst wurden die Platten durch einen isolirten Zinkdraht verbunden, wodurch 4,18 für die Gröfse der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer vom Elektrometer angegeben wurde. Sollte dann nachher mit diesem Condensator die Gröfse irgend einer andern Elektricitätsquelle gemessen werden, so war zu berücksichtigen, dafs derselbe seiner Natur gemäfs meistentheils eine positive Ladung von der Gröfse 4,18 enthalte, welche von dem Ergebnisse der Messung zu subtrahiren ist.

Die Zinktafel der Daniell'schen Kette bestand aus dem-

selben unreinen Metalle wie die eine Condensatorplatte, und war in Zinkvitriol getaucht. Beide Metalle der Kette trugen Quecksilbernäpfchen; das des Zinks blieb durch einen Kupferdraht nach der Erde abgeleitet, das des Kupfers konnte mit der Zinkplatte des Condensators verbunden werden. Die Enden des Schliefsungsbogens tauchten ebenfalls in diese Quecksilbernäpfchen, aus welchen sie Behufs der Oeffnung der Kette durch Hülfe einer Wippe ausgehoben werden konnten. Eingeschaltet waren in den Schliefsungsbogen ein Galvanometer und ein mit Neusilberdraht bezogenes Rheochord, und es war vorher durch Anwendung des Wheatstone'schen Differential-Widerstand-Messers [1]) ausgemittelt, dafs der Widerstand des Galvanometers 3,3 und der der sonstigen Verbindungsdrähte 3,6 Zoll des Neusilberdrahtes betrug.

Nachdem die Kette anderthalb Stunden geschlossen gewesen war, wurden die Flüssigkeiten erneuert. Nach der Wheatstone'schen Methode [2]) bestimmt, stellte sich der Widerstand des Elementes selbst gleich 127,7 Zoll des Neusilber-Mefsdrahtes heraus.

Die momentan geöffnete Kette gab, am Condensator geprüft, die Zahl 12,60, also für die wirkliche Spannung k an den Polen 8,42.

Von jetzt an blieb die Kette geschlossen und es wurde jedesmal die Ladung des Condensators gemessen, während succesiv 332,8; 129,6; 16 und 1,2 Zoll des Rheochords eingeschaltet waren. Bei einem dann noch folgenden Versuche wurden Rheochord und Galvanometer ausgeschlossen und die Verbindung der Quecksilbernäpfchen geschah durch die Drähte vom Widerstande 3,6 allein. Von den durch das Elektrometer erhaltenen Zahlen ward 4,18 subtrahirt und so entstanden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Beobachtungen von u.

1) Diese Ann. Bd. 62, S. 535.
2) Diese Ann. Bd. 62, S. 526.

λ.	l.	u berechn. aus $u = \frac{k\lambda}{l}$.	u beobachtet.
339,7	467,4	6,12	6,14
136,5	264,2	4,35	4,48
22,9	150,6	1,28	1,42
8,1	135,8	0,50	0,58
3,6	131,3	0,22	0,26

Die Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten u ist in der Wirklichkeit gröfser als sie hier erscheint, weil ich der Einfachheit wegen die Rechnung nur roh hingestellt habe. Da aber vorauszusehen war, dafs sich die Kette während der etwa anderthalb Stunden dauernden Messungen rücksichtlich ihres Widerstandes und der Spannung verändern würde, so bestimmte ich diese beiden Elemente der Rechnung auch am Ende des Versuches und bemerkte aufserdem die Zeit jeder einzelnen Beobachtung. Führte ich dann die Rechnung unter der Voraussetzung aus, dafs die Veränderungen der Zeit proportional erfolgt seyen, so stellte sich das berechnete u günstiger heraus, nämlich in den Zahlen 6,20; 4,45; 1,33; 0,53 und 0,25.

Der Versuch hat also gezeigt, dafs innerhalb dieser Gränze der Ströme, von denen der stärkste namhaft genannt werden kann, indem er die Nadel einer gewöhnlichen Tangentenboussole schon um mehrere Grade abzulenken vermag, die Spannung an den Polen und, damit behaupte ich auch, die Triebkraft der Kette nicht abgenommen habe.

Ich hatte vorher denselben Versuch an einer Kette angestellt, welche statt des Zinkvitriols verdünnte Schwefelsäure enthält. Die Spannung an den Polen dieser Kette war, wie man das aus ihrer Triebkraft weifs, ein weniges geringer, nämlich statt 8,42 nur 8,04. Der Grund, weshalb ich nicht diesen Versuch mittheilte, liegt theils darin, dafs der Widerstand dieser Kette in der zu den Messungen erforderlichen Zeit zu sehr wuchs, theils darin, dafs das beobachtete u bei den bedeutenden Verkürzungen des Schlie-

fsungsbogens zu grofs gegen das berechnete ausfiel, also statt der von Hrn. Buff vorausgesetzten Abnahme der Triebkraft eine Zunahme erscheinen liefs. Diefs lag jedoch blofs in den zur Verbindung benutzten Klemmschrauben, welche vorher nicht vollständig gereinigt waren, so dafs ich λ für kleiner hielt als es wirklich war. Sollten diese Versuche mit der äufsersten Genauigkeit angestellt werden, so ist es rathsam, die von Ohm angegebene Vorsicht zu gebrauchen, und die Verbindungen durch Quecksilber herzustellen, wobei man die Enden der Drähte mit Lack überzieht und nur den letzten Querschnitt amalgamirt.

§. 2. **Vergleichung der elektrischen Differenz zwischen Zink und Kupfer mit den Differenzen zwischen diesen Metallen und einigen Flüssigkeiten.**

Ich schreite nun zu den Versuchen, durch welchen die elektrischen Differenzen, welche zwischen den Körpern der Daniell'schen Kette obwalten, einzeln nach demselben Mafsstabe bestimmt werden sollten, damit es möglich würde, das Spiel der Kräfte wenigstens in dieser Kette vollständig zu übersehen, bemerke aber zum Voraus, dafs die Messungen wegen besonderer Schwierigkeiten nur auf den Werth einer annähernden Richtigkeit Anspruch machen können und dafs ihnen eine Hypothese zum Grunde liegt, welche ich sogleich näher bezeichnen will.

Gesetzt, Zink würde von Zinkvitriol negativ mit freier Elektricität von der Spannung a erregt, Kupfer von Kupfervitriol ebenfalls negativ mit der geringeren Spannung b, die beiden Vitriole übten aber eine elektrische Einwirkung auf einander nicht aus, so nehme ich an, dafs bei einer Combination, in welcher diese Körper in der Reihe Zink, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Kupfer sich berühren, der Unterschied der in beiden Metallen sich zeigenden freien Elektricitäten gleich $a - b$ sey. Es ist dasselbe Gesetz, welches man bei den Polarisationserscheinungen unter Anwendung einer Zersetzungszelle, nur in etwas anderer Form, angenommen hat, indem man die Polarisation als eine Ge-

genkraft betrachtet, welche im Sinne eines Subtrahenden auftritt. Allgemein ausgedrückt würde die Hypothese so lauten: Berühren sich beliebig viele Leiter in einer Reihe, so besteht die durch die Berührung gebildete Elektricität an den Enden dieser Reihe aus der algebraischen Summe der elektrischen Differenzen der sich berührenden Körper. Diese selbe Hypothese, welche für Metalle unbedingt gültig ist, wurde auch in anderen Fällen schon von so mancher Seite benutzt und bestätigt sich in allen Analogien so ohne Ausnahme am Condensator, dafs ich sie ohne Bedenken anwenden zu können glaube.

a. Eine längere Reihe von Versuchen am Zink-Kupfercondensator stellte das Mittel der in §. 1 für Zn|Cu und *F* gegebenen Zahlen genauer zu 4,17 und 4,51 fest. *F* besteht nun aus der Differenz der elektrischen Erregungen zwischen Zink und Zinkvitriol und zwischen Kupfer und Kupfervitriol, indem, wie sich nachher zeigen wird, die beiden Vitriole bei ihrer gegenseitigen Berührung sich ganz oder fast ganz neutral verhalten. Es kann also *F* durch $Zn|\dot{Zn}\dddot{S} - Cu|\dot{Cu}\dddot{S}$ vorgestellt werden, und so ist, weil hier derselbe Condensator gebraucht wurde, die Gleichung gegeben

$$Zn|Cu : (Zn|\dot{Zn}\dddot{S} - Cu|\dot{Cu}\dddot{S}) = 4{,}17 : 4{,}51.$$

b. Ich bediente mich nun der Methode, welche Hr. Buff (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 42, S. 5) angegeben hat, um die elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten ungetrübt von fremden Einflüssen zu erhalten. Zu dem Ende ward als untere Condensatorplatte die Zinkplatte benutzt, als obere eine Glasplatte, auf welcher eine mit Zinkvitriol getränkte Scheibe mit Löschpapier lag. Nachdem die Zinkplatte durch einen Zinkdraht mit dem Zinkvitriol verbunden war, zeigte der letztere positive Elektricität und zwar von der Stärke 4,41. Es darf aber diese Zahl nicht in unmittelbare Beziehung zu den in *a* gefundenen Zahlen gesetzt werden, weil hier ein Condensator von anderer condensirender Kraft gebraucht ist.

c. Darauf wurde eine ebenso grofse Scheibe von Löschpapier, welche statt des Zinkvitriols Kupfervitriol enthielt, auf die gereinigte Glastafel gelegt und der Vitriol durch einen isolirten Kupferdraht mit der Zinktafel verbunden. Dadurch entstand in der Flüssigkeit negative Elektricität von der Stärke 2,94. Sie war die Folge des Unterschiedes der elektrischen Differenzen $Zn | Cu$ und $Cu | \dot{Cu}\ddot{S}$, indem vom Zink das Kupfer stärker negativ als von diesem der Vitriol positiv erregt wird. Da das Löschblatt in den beiden Fällen *b* und *c* so mit Flüssigkeit getränkt war, dafs auf der Glasplatte eine unterbrochene Schicht derselben sich befand und der Condensator auch übrigens ganz unverändert blieb, konnte angenommen werden, dafs seine condensirende Kraft bei beiden Versuchen dieselbe gewesen sey, und man erhält darnach die zweite Gleichung:

$$Zn | Zn\ddot{S} : (Zn | Cu - Cu | \dot{Cu}\ddot{S}) = 4{,}41 : 2{,}94.$$

d. Aus den in *a* und *c* gefundenen Gleichungen läfst sich aber das Verhältnifs der Gröfse der einzelnen Erregungen auf algebraischem Wege ableiten. Wird die elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink durch die Zahl 4,17 vorgestellt, so ist die Differenz zwischen Zink und Zinkvitriol gleich 5,21 und die zwischen Kupfer und Kupfervitriol gleich 0,70.

Das sieht nun so freilich recht hübsch aus, aber man darf diesen Zahlen ein zu grofses Gewicht nicht beilegen. Ich will für Denjenigen, welcher mit solchen Untersuchungen sich beschäftigen mag, weiter unten in den Amerkungen 1 und 3 die Schwierigkeiten hervorheben, welche die Resultate schwankend machen und welche hauptsächlich in der früher schon (diese Ann. Bd. 72, S. 370 etc.) berichteten fatalen Eigenschaften des Glases ihren Grund haben, in einer von der Zeit abhängigen Weise durch benachbarte Elektricität influencirt zu werden und dann condensirend zu wirken. Einige Worte aber mögen hier die Gränzen bezeichnen, innerhalb welcher man obigen Zahlenverhältnisse als richtig ansehen darf. Es sind nämlich die Ver-

suche, bei denen eine Glasscheibe zur Bildung des Condensators benutzt wurde, öfters, zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Scheiben wiederholt, alle Versuche jedoch lieferten ein von den oben gegebenen Zahlen weniger abweichendes Resultat als der folgende, dessen Ergebnifs deshalb als schon aufser der Ungenauigkeits-Gränze liegend angesehen werden darf.

e. Ich wollte direct das Verhältnifs zwischen $Zn\,|\,\dot{Zn}\dddot{S}$ und $Cu\,|\,\dot{Cu}\dddot{S}$ aufsuchen. Zu dem Ende wurde die Glasscheibe mit drei wenig erhabenen Lackpunkten versehen, damit sie abwechselnd auf eine Zink- und auf eine Kupferplatte gesetzt, gleiche Abstände von diesen habe und also gleiche condensirende Kraft in beiden Condensatoren angenommen werden dürfte. War die Zinkscheibe unten, so war das Glas mit einer durch Zinkvitriol benetzten Scheibe von Löschpapier bedeckt, welches durch einen isolirten Zinkdraht mit der Zinkscheibe verbunden wurde; im anderen Falle befand sich Kupfervitriol auf dem Glase und ein Kupferdraht stellte die Verbindung her. Beide Male ward die Flüssigkeit positiv erregt, doch gab der Elektrometer die Zahlen 5,67 und 1,46. Dieses Verhälnifs weicht von dem oben angegebenen wesentlich ab. Nach ihm würden wir erhalten

$$Zn\,|\,Cu = 4,17;\ Zn\,|\,\dot{Zn}\dddot{S} = 6,07;\ Cu\,|\,\dot{Cu}\dddot{S} = 1,56.$$

Ich halte aber die oben angegebenen Zahlen für richtiger. Erstlich waren die bei dem letzteren Versuche benutzten Platten nicht vollkommen eben abgeschliffen, sondern nur auf der Drehbank abgedreht, so dafs eine vollkommene Gleichheit des Condensators bei der Vertauschung der Metallplatten nicht angenommen werden konnte und zweitens bemerkte ich Spuren von Parteilichkeit bei dem Condensator. (Vergleiche die Anmerkungen weiter unten). Die in *d* angegebenen Zahlen sind aber aus Versuchen abgeleitet, welche mit allen Vorsichtsmafsregeln angestellt wurden.

f. Um zu untersuchen, ob zwischen den beiden Vitrio-

len des Zinks und des Kupfers eine elektrische Erregung stattfinde, ward folgendermaſsen verfahren.

Auf die als untere Condensatorplatte benutzte Zinkplatte ward eine Glasscheibe mit Zinkvitriol gesetzt und das Metall durch einen Zinkdraht mit der Flüssigkeit verbunden. Nachdem die Stärke der dadurch entstehenden Elektricität aus dem Mittel mehrerer Versuche durch das Elektrometer bestimmt war, wurde nun der Zinkvitriol mit Kupfervitriol vertauscht, die Flüssigkeit indessen nicht direct mit dem Zinkdrahte berührt, sondern zu dieser Berührung an den Draht ein mit Zinkvitriol getränkter Bindfaden gebunden. Dadurch fand nun dieselbe Ladung des Condensators statt wie im anderen Falle, wenigstens so genau, daſs die kleinen Abweichungen vollkommen in die Fehlergränze der Beobachtungen fallen. Sollte dennoch eine Erregung zwischen den beiden Vitriolen stattfinden, so beträgt sie schwerlich mehr als $\frac{1}{20}$ von der Differenz zwischen Zink und Kupfer.

g. In der Methode, die elektrischen Differenzen zwischen den einzelnen Bestandtheilen der Daniell'schen Kette aufzusuchen, kann begreiflicher Weise manche Veränderung vorgenommen werden. Auch den folgenden Weg habe ich betreten.

Ein Condensator wird aus Zink und Zinkvitriol (auf der Glasscheibe) construirt. Verbindet man beide durch einen Zinkdraht, so erhält man die Gröſse von $Zn|\dot{Zn}\dddot{S}$; verbindet man sie durch einen Kupferdraht, so giebt es in demselben Maaſsstabe die Gröſse von $Zn|Cu - Cu|\dot{Zn}\dddot{S}$, so daſs also das Verhältniſs dieser beiden Gröſsen gegeben ist. Vertauscht man dann die Glasplatte mit einer Kupferplatte, so kann man erstlich die Gröſse von $Zn|Cu$ und dadurch, daſs man beide Platten durch gleichnamige Drähte mit Zinkvitriol verbindet, welcher in einem isolirten Gefäſse sich befindet, nach demselben Maaſsstabe die Gröſse von $Zn|\dot{Zn}\dddot{S} - Cu|\dot{Zn}\dddot{S}$ bestimmen, so daſs also auch das Verhältniſs dieser Gröſsen gegeben ist, und nun aus den beiden Gleichungen die Verhältnisse von $Zn|Cu$, $Zn|\dot{Zn}\dddot{S}$

und $Cu|\dot{Zn}\ddot{S}$ berechnet und auf die condensirende Kraft des Zink-Kupfer-Condensators reducirt werden können. Setzt man dann in das Gefäfs mit Zinkvitriol einen Thonbecher mit Kupfervitriol und wiederholt den letzten Versuch, nur mit dem Unterschiede, dafs man die Kupferplatte durch den Kupferdraht mit dem Kupfervitriol verbindet, so sieht man die Elektricitäts-Entwickelung gesteigert, zum Beweise, dafs Kupfer vom Zinkvitriol stärker negativ erregt wird als vom Kupfervitriol. Da aber dieser Unterschied in demselben Maafsstabe ausgedrückt ist, nach welchem die drei Verhältnifszahlen gemessen sind, so darf man ihn nur von der für $Cu|\dot{Zn}\ddot{S}$ gefundenen Zahl subtrahiren, um die Verhältnifszahl für $Cu|\dot{Cu}\ddot{S}$ zu finden. Nach dieser Methode erhielt ich

$$Zn|Cu = 4{,}17;\ Zn|\dot{Zn}\ddot{S} = 5{,}54;\ Cu|\dot{Zn}\ddot{S} = 1{,}57;$$
$$Cu|\dot{Cu}\ddot{S} = 1{,}02.$$

h. Endlich mag noch bemerkt werden, dafs die Erregung des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure nach meinen Erfahrungen um etwa $\frac{1}{9}$ geringer ist als die durch Zinkvitriol.

Fassen wir nun nach den Ergebnissen der Versuche in *d*, *g* und *h* die Resultate zusammen, so ergeben sich als annähernde Werthe folgende Zahlen:

Wird die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer gleich 4,17 gesetzt, so ist die zwischen

Zink und Zinkvitriol	5,4,
Zink und Schwefelsäure	4,8,
Kupfer und Zinkvitriol	1,5,
Kupfer und Kupfervitriol	0,9,

doch mag die erste Decimalstelle um eine oder zwei Einheiten unverbürgt bleiben, in der Art jedoch, dafs $Zn|\dot{Zn}\ddot{S}$ — $Cu|\dot{Cu}\ddot{S}$ bei gesättigten Lösungen die Zahl 4,5 sehr nahe erreicht.

Anmerkung 1.

Wenn man wie in den vorstehenden Versuchen die Platten des Condensators häufig zu wechseln genöthigt ist,

so thut man gut, die seidenen Schnüre, an welchen dieselben hängen, in der Mitte mit Haken und Oehsen zu versehen. — Um eine Glasplatte aufzuhängen, klebt man mit einer Auflösung von Hausenblase in Weingeist oben auf dieselbe an drei Stellen kleine viereckige Stückchen von Glas, welche zur Hälfte über den Rand der Scheibe hinausragen und zur Aufnahme des Fadens eine eingefeilte Kerbe enthalten. Ist der Seidenfaden herumgebunden, so klebt man ihn ebenfalls fest, damit man vor Reibungselektricität gesichert sey.

Ein aus zwei Metallplatten gebildeter Condensator schwankt zuweilen in seinen Angaben, wie das schon öfters erwähnt ist, zu Gunsten der einen oder anderen Elektricitätsart. Bei dem aus Zink und Kupfer construirten Instrumente betrugen diese Schwankungen bei der mittleren Zahl 4,17, in der Regel nur etwa 4 Einheiten in der zweiten Decimalstelle auf- oder abwärts. Unter 18 zu ganz verschiedenen Zeiten angestellten Messungen fanden sich als ganz ungewöhnliche Extreme auch die Zahlen 4,02 und 4,28. Sind die Platten von demselben Metalle, so erkennt man diese Parteilichkeit schon daran, dafs sie, nachdem sie vorher getrennt von einander abgeleitet waren, dann aufeinander gesetzt und durch einen Draht verbunden, deutlich Elektricität zeigen. Sind sie von verschiedenem Metalle, so verfährt man ähnlich, d. h. man berührt beide Platten, während sie weit von einander abstehen, ableitend, setzt sie dann aufeinander und läfst sie nun etwa 15 Minuten unberührt aufeinander liegen. Wird darauf die obere gehoben und zeigt sie keine Elektricität, so ist der Condensator brauchbar. Ist aber das Lack an einer der Platten vorher mit Elektricität behaftet gewesen [1]), so zeigt die

1) Woher diese rühren könne: folgendes Beispiel. Ich trenne, nach einer früher gegebenen Anweisung, die Platten durch 3 erhöhte Lackpunkte, welche auf eine derselben aufgeschmolzen sind. Die andere Platte ist an den drei entsprechenden Stellen mit Lackfirnifs versehen. Ich hatte nun zu diesem Zwecke einmal die letztere Platte erhitzt, und strich, weil ich sie gerade zur Hand hatte, eine vermischte Lösung von mehrerlei Harzen auf. Weil die Platte zu heifs war, verdampfte unter Zischen

gehobene Platte freie Elektricität, deren Enstehung nach der Erklärung des Hrn. Buff[1]) keine Schwierigkeit hat, wenn man hinzunimmt, dafs hier während der längeren Zeit von der Luft die durch Influenz frei gewordenen Elektricitäten fortgeführt sind.

Dasselbe Prüfungsverfahren ist anwendbar, wenn die eine Condensatorplatte aus einer auf Glas ausgebreiteten Flüssigkeit besteht, und man darf nie unterlassen, vor der Anstellung der eigentlichen Messungen diese Probe anzustellen. Es gelingt nämlich fast nie, eine Glasplatte mit dem Löschblatt zu bedecken und dann dieses zu benässen, ohne ein erhebliches Quantum von Reibungelektricität zu erzeugen, welche sich erst allmählig verliert. Deswegen ist es gut, alle Veränderungen am Condensator, welche

der Weingeist so rasch, dafs sogar Haare des Pinsels abrissen. Diese Condensatorplatte war ganz unbrauchbar; sie gab auf eine gleichnamige gesetzt und mit ihr durch einen Draht verbunden eine Ladung, welche die Ladung durch die Pole einer Daniell'schen Kette noch übertraf. Da sich diese Wirkung in mehreren Tagen nur um ein weniges verringerte, mufs man annehmen, dafs Reibungselektricität von nicht unbedeutender Spannung in dem Lack selbst oder auf der Schichte desselben, welche das polirte Metall berührte, ihren Sitz genommen hatte und so am Entweichen verhindert worden war. Lagen diese Platten 15 bis 30 Minuten unberührt aufeinander, so zeigten sie fast dieselbe elektrische Ladung, als wenn sie durch einen Draht verbunden worden wären; sogar schon in 2 bis 3 Minuten war die Wirkung bemerkbar. Nachdem die drei aufgestrichenen Harzstellen mit Weingeist abgewaschen und statt ihrer drei neue mit kaltem Schellackfirnifs gebildet waren, hörte die Wirkung augenblicklich auf. — Will man also Condensatorplatten vorrichten, so erhitze man sie nicht, sondern bestreiche beide Platten an den entsprechenden Stellen kalt aber ganz dünn mit Firnifs. Ist dieser trocken, wozu ein gelindes späteres Erwärmen beitragen mag, so ist nur nöthig die Spitze eines Stückchens Schellack in der Flamme zu erhitzen und auf der einen Platte die gefirnifsten Stellen zu berühren, damit so viel davon anklebt, wie man zur Trennung der Platten bedarf. Hat man das aufgeklebte Lack mit dem Messer geebnet, so ist rathsam, von der Schnittfläche die erzeugte Reibungselektricität durch die Spitze einer Flamme zu entfernen und sie dann mit dem Firnifs dünn zu überstreichen, denn Lack giebt auf Lack gerieben Elektricität, wenn die Oberflächen verschiedenartig sind.

1) Annalen der Pharm. und Chemie Bd. 41, S. 129.

durch Vertauschen von Platten oder Auflegen neuer Löschblätter nöthig werden, Tags vorher vorzunehmen, das Benässen der letzteren natürlich ausgenommen.

Anmerkung 2.

Bei solchen Erfahrungen über den Condensator, wo Derjenige selbst, welcher mit diesem Instrumente genaue Messungen angestellt haben will, beständig die gröfste Vorsicht predigt, eine Vorsicht, deren Vernachlässigung das ganze Instrument bereits in Mifscredit gebracht hatte, kann es dem Leser nicht verdacht werden, wenn er zu den Ergebnissen kein rechtes Zutrauen fassen will. Ist doch eben erst in einer Note gesagt, dafs eine besondere Art, die eine der Platten mit Lack zu versehen, zu einem Fehler Veranlassung gegeben habe, welcher an Gröfse fast alle die Ladungen übertraf, mit deren Messung und Beurtheilung wir uns bisher beschäftigt haben. Es wird also wohl zweckmäfsig erscheinen, wenigstens unsere beiden Hauptversuche §. 1. *a* und *b*, auf welche wir die Behauptung stützten, dafs die Triebkraft der Daniell'schen Kette über die Hälfte aus dem elektrischen Einflusse der Flüssigkeiten auf die Metalle bestehe, vor dem Verdachte zu schützen, als ob wir es vielleicht mit lügenhaften Aussagen des Condensators zu thun haben.

Gesetzt nämlich, der Condensator hätte die Eigenschaft besessen, der Zinktafel, welche an dem Elektrometer geprüft wurde, beständig ein Quantum *e* von negativer Elektricität mitzutheilen, so würde die gesuchte Differenz $Zn|Cu$ um *e* zu klein und die Gröfse *F* oder $Zn|\dot{Zn}\ddot{S} - Cu|\dot{Cu}\ddot{S}$ um *e* zu grofs erschienen seyn. Auch wäre dieser Fehler durch die dritte Combination, bei welcher die Platten mit den ungleichnamigen Metallen der Kette verbunden wurden, nicht zu entdecken gewesen. Hier nämlich, wo die Ladung $2Zn|Cu + F$ erwartet wurde, würde auch diese, weil sie positiv war, um *e* zu klein vom Condensator angegeben worden seyn. Nun ist aber $2(Zn|Cu - e) + (F + e)$

wie-

wiederum gleich $2 Zn | Cu + F - e$, so dafs das Zutreffen der Resultate nur ein scheinbares seyn könnte.

Der folgende Versuch zeigt aber direct den Einflufs F der Flüssigkeiten.

a. Ein Glas mit Wasser wurde durch einen Kupferdraht mit der Kupferplatte, durch einen Zinkdraht mit der Zinkplatte verbunden. Die letztere bekam dadurch negative Elektricität von der Stärke 1,71.

b. Statt des Wassers wurde Zinkvitriol in das Glas gegeben. Derselbe Versuch zeigte nun 3,87 an — El.

c. Ein Thonbecher mit Wasser ward in den Zinkvitriol gestellt, und der Kupferdraht in diefs Wasser getaucht, immer mit der Vorsicht, dafs die Drähte vorher mit Smirgelpapier gereinigt wurden. Das Resultat war negative El. von der Stärke 3,91.

d. Das Wasser im Thonbecher mit Kupfervitriol vertauscht brachte die Zahl 4,13, welche sich bis zu 4,18 steigerte als der Zinkdraht nicht vor dem Versuche gereinigt wurde, sondern im Zinkvitriol stehen blieb.

Hier stehen wir also, wie durch vertauschen der Flüssigkeiten die Ladung des Condensators von 1,71 bis zu 4,18 heranwuchs, so dafs ein Einflufs F der Flüssigkeiten von der Gröfse 2,77 gar nicht geleugnet werden kann. Da wir aber bei dem Versuche *a* wissen, dafs Wasser vom Zink viel stärker elektrisch erregt wird als vom Kupfer, dafs also bei diesem Versuche schon ein gewisses F existirte, welches auch vom Instrumente zu 1,71 angegeben ist, so sehe ich, zumal der Condensator die in der ersten Anmerkung vorgeschriebenen Partheilichkeitsproben richtig bestand, gar kein Bedenken, das Verhältnifs zwischen den beiden Summanden $Zn | Cu$ und $Zn | Zn\ddot{S} - Cu | Cu\ddot{S}$, aus denen die Spannung an den Polen der Kette zusammengesetzt ist, so anzunehmen, wie die Versuche es gezeigt haben, nämlich in den Zahlen 4,17 und 4,51.

Anmerkung 3.

Bestimmt man die elektrische Differenz zwischen der Metallplatte und der auf dem Glase ausgebreiteten Flüssigkeit, so variirt durch die condensirende Einwirkung des Glases die Stärke der erhaltenen Ladung je nach der Zeit, während welcher die Verbindung zwischen beiden gedauert hat. Besteht die Verbindung einmal eine Sekunde, das andere Mal 10 Sekunden, so wird die Ladung im zweiten Falle ungefähr um ein Zehntel stärker ausfallen als im ersten, doch bleibt sich das nicht gleich, sondern wächst bei gröfseren elektrischen Differenzen. Stellt man die Verbindungen allemal nur auf etwa eine halbe Sekunde her, so sind die Messungen ziemlich brauchbar, wie folgendes Beispiel zeigen mag. Unten hängt eine Zinkplatte, oben eine Glasplatte mit Wasser. Durch einen Zinkdraht verbunden, ladete sich das Wasser positiv und gab am Elektrometer die Zahl 2,16. Durch einen Kupferdraht verbunden wurde das Wasser negativ geladen und gab für $Zn|Cu - Cu|\dot{H}^2$ die Zahl 1,30. Jetzt wurde ein Gefäfs mit Wasser durch einen Zinkdraht mit der Zinkplatte verbunden, durch einen Kupferdraht, an welchen ein Zinkdraht gelöthet war, mit dem Wasser auf der Glasplatte, doch so, dafs der Zinkdraht dieses letztere berührte. Dadurch hätte die Zahl $2.2,16 + 1,30$ oder 5,62 entstehen sollen; in der That zeigte sich 5,75.

Aus diesem Beispiele ergiebt sich also die Brauchbarkeit der Methode im Allgemeinen.

Noch kann ich nicht lassen, über diese Art Condensatoren eine Bemerkung zu machen. Man sollte denken, dafs die Flüssigkeit auf der Glastafel, die eine Condensatorplatte bilde, welche, durch eine Glaswand von fast $\frac{1}{2}$ Linie Dicke von der anderen Platte getrennt, eine nur höchst unbedeutende Ladung zulassen könnte. Dem ist aber nicht so; die Ladung ist so stark, dafs man gezwungen wird, der unteren Seite der Glastafel die Hauptrolle bei ihr zuzuschreiben.

§. 3. **Bemerkungen zu dem Aufsatze des Hrn. Buff „über das Maafs elektromotorischer Kräfte (diese Ann. Bd. 73, S. 497).**

Ich habe nun den von Hrn. Buff in seiner eben bemerkten Arbeit angeführten Thatsachen andere Thatsachen entgegengestellt, und schliefse aus den meinigen das Entgegengesetzte von dem, was er aus den seinigen schliefst. In einem solchen Falle, wo vielleicht keine der Partheien recht hat, kann das Anführen sich anscheinend widersprechender Thatsachen nur zur Aufforderung dienen, den Gegenstand weiter zu erforschen. Ich will indessen versuchen, Hrn. Buff's Thatsachen aus den von mir gewonnenen Zahlen zu erklären, sogleich bemerkend, dafs diefs in einer vollkommen genügenden Weise nicht gelingen wird. Diefs ist auch nicht zu erwarten. Erstlich sind meine Zahlen ohne Zweifel noch ungenau, beziehen sich nicht auf chemisch reine Körper, bei den elektrischen Differenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht einmal auf einen ganz festen Concentrationsgrad und können also schon aus diesen Gründen keinen Anspruch darauf machen, Versuche zu erklären, welche vielleicht unter abweichenden Umständen angestellt sind; zweitens ist zur Genüge bekannt, dafs die elektrischen Differenzen selbst, je nach der Oberfläche der festen Körper, leicht kleineren oder gröfseren Schwankungen ausgesetzt sind, und endlich möchten wir schwerlich im Stande seyn, bei Anwendung von Zersetzungszellen jedesmal anzugeben, welcher Theil des Polarisationswiderstandes auf Rechnung des gasartigen Ueberzuges der Metalle, welcher auf Veränderungen ihrer Oberfläche zu schieben sey.

Hr. Buff findet in der fünften Versuchsreihe als Triebkraft einer Daniell'schen Kette die Zahl 4,207, welche er für einen Ausdruck der elektrischen Differenz zwischen Kupfer und Zink ansieht. Folgt man dieser Ansicht nicht, sondern betrachtet man diese Zahl als die algebraische Summe aus den drei elektrischen Differenzen zwischen Zink

und Kupfer, Zink und verdünnter Schwefelsäure [1]), Kupfer und Kupfervitriol, so ist es leicht die im §. 2. angeführten Verhältnifszahlen der elektrischen Differenzen in demselben Maafsstabe auszudrücken, welcher den Zahlen des Hrn. **Buff** zum Grunde liegt. Setzt man zu dem Zwecke 2,174 für die Differenz zwischen Zink und Kupfer, so dafs nach jenen Verhältnissen die Differenz

zwischen Zink und Zinkvitriol durch 2,815,
zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure durch 2,502,
zwischen Kupfer und Zinkvitriol durch 0,782,
zwischen Kupfer und Kupfervitriol durch 0,469

ausgedrückt ist, so entsteht eben die Triebkraft 4,207 der Daniell'schen Kette aus der algebraischen Summe 2,174 + 2,502 — 0,469 oder einfacher aus 2,2 + 2,5 — 0,5.

Besondere Versuche, sowohl mit dem Condensator als mit der Magnetnadel angestellt, lehrten, dafs die negative Erregung des Kupfers durch verdünnte Schwefelsäure um ein ganz Geringes gröfser sey als die durch Zinkvitriol, so dafs erstere etwa zu 0,8 gesetzt werden mag.

a. In der *dritten Versuchsreihe* S. 508 leitet Hr. **Buff** den Strom einer Zinkkohlenkette durch drei Zersetzungszellen, so dafs er in jeder derselben von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure zu Kupfer in Kupfervitriol übergeht. Die elektromotorische Kraft dieser ganzen Combination fällt bei der Messung um 0,058 geringer aus als die der Zinkkohlenkette, während sie nach den obigen Zahlen um 3.(0,8 — 0,5) also um 0,9 gröfser hätte gefunden werden müssen. Hr. **Buff** äufsert sich dahin, dafs hier die elektromotorische Kraft der drei Zersetzungszellen bei der betrachteten Stromstärke durch eine entgegengesetzte Wirksamkeit von gleicher Gröfse aufgehoben sey; es fragt sich aber, ob der Grund, welchen er später S. 513 dafür angiebt, nämlich das Verschwinden einer jeden elektrischen Erregung an den Berührungsstellen der festen mit den durch

1) Es ist nicht angegeben, ob die Kette mit Schwefelsäure oder mit Zinkvitriol gebaut, auch nicht ob das Zink amalgamirt war, und ich nehme defshalb das für meine Erklärung ungünstigere Verhältnifs an.

starke Ströme elektrolysirten flüssigen Leitern, der wirklich richtige sey, oder ob hier andere Umstände in Betracht kommen. Jedenfalls erklären meine Zahlen den Versuch nicht, während sie einigen der folgenden besser genügen.

b. In der *vierten Versuchsreihe* wird der Strom der Zinkkohlenkette durch Zink in verdünnter Schwefelsäure zu Zink in Zinkvitriol und von da zurück zu seiner Quelle geleitet. Dadurch mufs sich nach unsern Zahlen die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Zinkkohlenkette um 2,815 — 2,502 also um 0,313 vermindern, und wirklich findet Hr. Buff die Verminderung sehr nahe von dieser Gröfse. Aufserdem sieht man, wenn man die Versuchsreihe verfolgt, wie der Einflufs der Zersetzungszelle nach und nach gewachsen ist, was ganz mit der Erfahrung übereinstimmt, dafs die Differenz zwischen Zink und Zinkvitriol durch Veränderung der Oberfläche des Zinks bis zu einer gewissen Gränze allmählig wächst. Hr. Buff schiebt die Verminderung auf den Niederschlag von reinem Zink auf der negativen Polplatte.

c. Aus diesen beiden Versuchen schliefst Hr. Buff, dafs die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette (Ströme von einiger Stärke vorausgesetzt) nur auf der elektrischen Verschiedenheit des metallischen Kupfers und Zinks beruht. Mir erscheint dieser Schlufs nicht vollkommen gerechtfertigt. Der zweite der genannten Versuche beweist mir nichts mehr, da ich ihn auch auf eine andere Art erklären kann, und von dem ersten müfste doch, bevor er zu einem so wichtigen Schlusse berechtigen soll, bewiesen werden, dafs keine andere als die von Hrn. Buff gegebene Erklärung zulässig ist. Diese wird nun von ihm auf folgende Erscheinungen noch gestützt.

d. Sechste Versuchsreihe. Eine aus Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in rauchender Salpetersäure construirte Kette gab die elektromotorische Kraft 4,324, während die Daniell'sche 4,207 gegeben hatte. Nach seiner Ansicht hätte dieselbe eine weit gröfsere Kraft geben müs-

sen, weil Kupfer von Kupfervitriol[1]) negativ, von rauchender Salpetersäure stark positiv erregt werde. Ich kann über die Stärke dieser positiven Erregung nicht urtheilen, halte sie jedoch nach meinen Versuchen nicht für bedeutend. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 erregte mir, am Condensator geprüft, das Kupfer stärker negativ als Kupfervitriol. Auch als ich eine Kette aus zwei auf galvanischem Wege gewonnenen Kupferstreifen bildete, wovon der erste in dieser Säure, der zweite in Kupfervitriol stand, ging der Strom von der Säure zum Kupfervitriol über, ein Beweis, dafs das Kupfer von ihr stärker negativ erregt wird als vom Vitriol. Der Strom, welcher nicht bedeutend war, schwächte sich bei der Auflösung des Kupfers in der Säure zusehends. Umgekehrt verhielt es sich mit concentrirter rauchender Salpetersäure von etwa 1,4 specifischem Gewicht. Nach der Gröfse des Stromes zu urtheilen, fand jedoch noch immer eine geringe negative Erregung des Kupfers statt. Diesen Versuch kann ich aber Hrn. **Buff** nicht entgegenstellen, da in der noch gelblichen Säure, wenigstens im Anfange, das Kupfer mit grofser Rapidität aufgelöst wurde.

e. In der *siebenten Versuchsreihe* wird der Strom von zwei Kohlen-Zinkpaaren durch ein mit Zinkvitriol gefülltes Gefäfs geleitet. Er tritt durch eine Kupferplatte in den Vitriol und von diesem durch eine Zinkplatte zurück zu seiner Quelle, mufste also nach meiner Ansicht geschwächt werden um $Zn|Cu + Zn|Zn\ddot{S} - Cu|\dot{Zn}\ddot{S}$ also um die Zahl 4,2; der Versuch lieferte Hrn. **Buff** die Zahl 4,37.

f. Achte Versuchsreihe. Das Wesentlichste, was hier in Betracht kommt, ist, dafs in der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Zersetzungszelle, welche als positiven Pol eine Kupferplatte, als negativen einen schmalen Zinkstreifen enthält, die Kupferplatte, nachdem die elektromotorische Kraft der ganzen Combination geprüft ist, mit einer Zinkplatte vertauscht wird. Dadurch vermehrt sich

1) Hr. **Buff** hat hier statt Kupfervitriol „verdünnte Schwefelsäure" geschrieben, was ich indessen für einen Schreibfehler halte.

bei der Messung die Kraft um 4,394. Hr. Buff sieht diesen Unterschied als die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer an; betrachtet man ihn als $Zn | Cu + Zn | \ddot{S} - Cu\ddot{S}$, so liefern unsere Zahlen allerdings zu wenig, nämlich nur 3,87. Aehnlich verhält es sich mit der

g. neunten Versuchsreihe. Hier ward die Triebkraft einer Zink-Platin-Kette zu 7,375 bestimmt und darauf das amalgamirte Zink mit einer Kupferplatte vertauscht. Als Triebkraft zeigte sich jetzt 2,995. Wenn die Differenz 4,38, welche Hr. Buff als den elektrischen Unterschied zwischen Zink und Kupfer ansieht, abermals gröfser ist, als die nach unseren Zahlen entstehende, nämlich 2,174 + 2,502 — 0,8 oder 3,876, so mufs hier hervorgehoben werden, dafs die elektrische Differenz zwischen amalgamirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure gröfser ist als die in der Rechnung gebrauchte Zahl 2,502, wie das aus Svanberg's[1]) Versuchen klar hervorgeht. Sollte ebenfalls in der achten Versuchsreihe amalgamirtes Zink benutzt seyn, so würde das zu geringe Ausfallen unserer Zahl erklärlich seyn.

Ich mufs es nun dem Leser überlassen, in wie weit er meiner Erklärung der von Hrn. Buff angeführten Thatsachen beizupflichten geneigt ist. Sollen hier Resultate erzielt werden, so müssen entweder nur chemisch reine Stoffe zu beiderlei Arten von Versuchen oder wenigstens genau dieselben angewendet werden. Uebrigens bemerke ich noch Folgendes gegen die Ansicht des verehrten Physikers.

Ist es richtig, dafs die Daniell'sche Kette ihre Triebkraft lediglich der elektrischen Differenz von Zink und Kupfer verdankt, so mufs diese Kraft genau dieselbe seyn, die Kette mag mit Zinkvitriol gebaut seyn oder mit Schwefelsäure. Das widerspricht aber der Erfahrung. Hr. Buff geht noch weiter, er behauptet, dafs eine jede elektrische Erregung an den Berührungsstellen der festen mit den durch starke Ströme elektrolysirten flüssigen Leitern vollkommen

1) Diese Ann. Bd. 73, S. 296.

verschwinde, und stützt darauf ein Verfahren, die Gröfse der elektrischen Erregung an der Gränzfläche zweier Flüssigkeiten zu messen, was bei der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure construirten Becquerel'schen Kette in der zehnten Versuchsreihe ausgeführt wird. Obschon wir also wissen, dafs Platin von der Salpetersäure positiv, vom Aetzkali negativ erregt wird, obschon wir es also natürlich finden müfsten, dafs von diesen Erregungen die Triebkraft dieser Kette herrühren werde, sollen wir dennoch annehmen, dafs während des Stromes selbst diese Erregungen ganz aufhören und dafs die Quelle der Bewegung lediglich in der elektrischen Erregung an der Gränzfläche der beiden Flüssigkeiten zu suchen sey. Weil mir diese Annahme durchaus nicht natürlich erscheinen wollte, habe ich folgende kleine Untersuchung vorgenommen.

§. 4. **Zur Kenntnifs der Triebkraft der aus Platin, Aetzkali und Salpetersäure construirten Becquerel'schen Kette.**

Als Condensatorplatte wurden zwei Glasplatten eingehängt, welche durch drei Lackpunkte getrennt waren. Unter der unteren klebte ein mit concentrirter Aetzkali-Lösung getränktes Löschblatt, auf der oberen ein mit Salpetersäure befeuchtetes. Diefs obere ward nach hergestellter Verbindung der beiden Flüssigkeiten am Elektrometer geprüft. Sollte die Verbindung durch eine Flüssigkeit geschehen, so bediente ich mich dazu eines mit ihr getränkten Bindfadens, welcher durch Zwirn zwischen den Zinken eines gabelförmig geschnitzten isolirten Korkstückes so befestigt war, dafs die Enden etwas vorstanden. Sollte der Bindfaden mit einem andern vertauscht werden, so wurden die Zinken jedesmal durch Abschälen mit einem scharfen Messer von jeder etwa noch anhaftenden Flüssigkeit befreit.

a. Der Bindfaden war mit reinem Wasser befeuchtet. Jede elektrische Erregung blieb vollkommen aus.

b. Der ganze Bindfaden ward mit Aetzkali getränkt; bei seiner Anwendung zeigte sich ein kleiner brauner Fleck auf dem durch die Säure gelb gefärbten Papier. Die Salpetersäure zeigte nun positive Elektricität von der Stärke 0,78.

c. Das Ende des Bindfadens, welches die Salpetersäure berühren sollte, ward mit Aetzkali getränkt, sonst der ganze Faden mit Wasser. Bei der Verbindung bildete sich der braune Fleck und die Säure zeigte dieselbe positive Ladung wie in *b.*

d. Die Flüssigkeiten wurden durch einen isolirten Platindraht verbunden. Dadurch ward die Salpetersäure negativ elektrisch und zwar mit der Stärke 3,17.

e. Fand diese Verbindung durch einen Kupferdraht statt, so betrug die negative Ladung 2,4;

f. ward sie aber durch einen Zinkdraht hergestellt, so zeigte das Elektrometer nur 2,0

Alle diese Versuche wurden in bunter Reihe öfters wiederholt und zwar mit gleichem Erfolge, nur nahm die Wirkung namentlich bei den in *b* und *c* beschriebenen Versuchen allmählig bis 0,6 ab, vielleicht in Folge des allmählig sich verringernden Concentrationsgrades der Salpetersäure. Das Kali hatte zuletzt viel Wasser an sich gezogen und als nun der Versuch *c* in der Art wiederholt wurde, dafs der übrigens mit Wasser getränkte Bindfaden an dem das Kali berührenden Ende mit Salpetersäure benäfst war, zeigte die mit dieser Säure versehene obere Platte ebenfalls noch positive Elektricität, aber nur von der Stärke 0,5.

Nach diesen Erfahrungen ist man wohl nicht berechtigt, die Triebkraft der Becquerel'schen Kette auf die elektrische Differenz der beiden Flüssigkeiten zu schieben, da diese, wie der Condensator lehrt, einen Strom erzeugen würde, welcher dem in der Kette wirklich bestehenden entgegengesetzt ist. Dabei entsteht auch noch die Frage, ob nicht in der Kette die Säure von dem Aetzkali durch eine Schichte salpetersauren Kalis in der Wand des Thonbechers getrennt sey. Die angeführten Versuche, namentlich auch *e* und *f*, stimmen ganz mit dem überein, was wir von den Erregungen der Metalle durch diese Flüssigkeiten namentlich von Hrn. **Buff** selbst erfahren haben.

Es wäre für eine feste Begründung der Contacttheorie

von Wichtigkeit, wenn es sich auch für andere Ketten als gültig zeigte, dafs da, wo nicht durch den Strom selbst die Oberflächen der Metalle verändert werden oder eine bestimmte Polarisation eintritt, allemal die elektromotorische Kraft der Kette durch die algebraische Summe der elektrischen Differenzen aller in ihr sich berührenden Körper bestimmt sey.

Rinteln, den 13. Aug. 1849.

II. *Zur Theorie der Beugungserscheinungen; von E. Wilde,*

Professor am Berlinischen Gymnasium zum grauen Kloster.

(Schlufs von S. 98.)

Dieselben Resultate erhält man auch durch die Rechnung, durch welche man überdiefs alle übrigen, bei dieser Art der Beugungserscheinungen obwaltenden Gesetze kennen lernt.

Es sey wieder (Fig. 7. Taf. II.) pq die horizontale Projektion des verticalen Schirmes, $ab=\beta$ die Breite des Spaltes, s die entfernte homogene Lichtquelle, und am, bg ... eine beliebige Richtung der gebeugten Strahlen. Senkrecht gegen diese Strahlen werde durch einen beliebigen Punkt p des Schirmes eine Ebene gelegt, die hier und in den folgenden Problemen die *Normalebene* heifsen soll, deren Projektion pg und deren Durchschnittslinie mit dem Schirme pr sey. Diese Normalebene bilde mit dem Schirme den Winkel $mpa=\theta$, welcher dem Winkel gbf, den die einfallenden Strahlen mit den gebeugten machen, gleich ist, und deshalb der *Ablenkungswinkel* heifse. Endlich werde die Entfernung des Punktes p von dem Rande a der Oeffnung mit α bezeichnet.

Man denke nun die Breite β des Spaltes in unendlich viele $(n+1)$ gleiche Theile $\partial\beta$ getheilt, deren Mittelpunkte der Reihe nach in a', a'' u. s. w. liegen mögen, und von denen jeder einem Aethermolecul entspreche, ziehe aus diesen Punkten die Senkrechten $a'm' = k_1$, $a''m'' = k_2 \ldots$ auf die Normalebene, und man hat:

$$k_1 = \left(\alpha + \frac{\partial\beta}{2}\right)\sin\theta$$

$$k_2 = \left(\alpha + \frac{\partial\beta}{2} + \partial\beta\right)\sin\theta$$

$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

$$k_{n+1} = \left(\alpha + \frac{\partial\beta}{2} + n.\partial\beta\right)\sin\theta,$$

eine arithmetische Reihe mit der Differenz $\partial\beta.\sin\theta$. Da die Entfernung von der Lichtquelle bis zum Schirme für alle unter dem Winkel θ gebeugten Strahlen dieselbe ist, so hängt ihr Phasenunterschied nur von dem Unterschiede der Wege k_1, k_2 ... ab. Derselbe Phaseunterschied, den die Strahlen in der Normalebene pg haben, bleibt ihnen aber auch bei ihrem Zusammentreffen in dem ihrer Richtung zugehörigen Brennpunkte der Objectivlinse des Fernrohres, da der Weg von der Normalebene bis zu diesem Brennpunkte, der sich nur auf centrale Strahlen beziehen kann, für sie alle derselbe ist. Man darf also, wenn man die Intensität des dem Ablenkungswinkel θ zugehörigen Bildes berechnen will, nur den Phasenunterschied der Strahlen in der Normalebene berücksichtigen. Ist aber x die Entfernung eines Aethermoleculs von der Lichtquelle, so ist $2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)$ seine Phase. Da nun die Entfernungen der Aethermolecule m', m'' .... von der Lichtquelle in arithmetischer Progression mit der Differenz $\partial\beta.\sin\theta$ wachsen, so bilden auch ihre Phasen eine arithmetische Progression mit der Differenz $-\frac{2\pi}{\lambda}\partial\beta.\sin\theta = -2\pi\lambda^{-1}\partial\beta.\sin\theta$, und es ist daher, wenn man in (12) Seite 94

$$\varepsilon = 2\pi\lambda^{-1}\partial\beta.\sin\theta$$

setzt, die Lichtstärke, welche aus dem Zusammentreffen aller, zu dem horizontalen Durchschnitte ab des Spaltes gehörigen, und unter dem Winkel θ abgelenkten Strahlen im Brennpunkte des Fernrohres resultirt:

$$J = A^2 \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}(n+1)\partial\beta.\sin\theta)}{\sin(\pi\lambda^{-1}\partial\beta.\sin\theta)}\right]^2,$$

und, wenn man im Nenner statt des Sinus des wegen $\partial\beta$ unendlich kleinen Bogens diesen selbst, $(n+1)\partial\beta = \beta$, also $\partial\beta = \frac{\beta}{n+1}$ setzt:

$$J = \{(n+1)A\}^2 \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta)}{\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta}\right]^2,$$

worin $(n+1)^2 A^2$ die Intensität des ungebeugt durchgehenden Lichtes bedeutet, weil für dieses $\theta = 0$, und der zweite Factor $= 1$ wird, da der Sinus eines unendlich kleinen Bogens diesem selbst gleich gesetzt werden kann. Es ist also A die Schwingungsweite eines einzigen Aethermoleculs im ungebeugten Bilde, weil $n+1$ solcher Molecule zu dem ganzen horizontalen Durchschnitt ab des Spaltes gehören. Um daher die dem ganzen Spalt, dessen Höhe man sich auch in unendlich viele $(m+1)$ Theile getheilt denke, zugehörige Intensität des ungebeugten Lichtes zu erhalten, mufs man das Quadrat des Productes von A mit $(n+1)$ $(m+1)$ nehmen, und hat also die Intensität des durch den ganzen Spalt gebeugten Lichtes:

$$(16) \quad J = \{(n+1)(m+1)A\}^2 \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta)}{\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta}\right]^2.$$

Die Intensitätsformel (12), aus der diese Gleichungen gefolgert sind, ist zwar nur für ähnlich polarisirte Strahlen, nicht aber für natürliche, wie man sie gewöhnlich anzuwenden pflegt, berechnet; es wird indefs dadurch, dafs man das einfallende Licht als natürliches annimmt, in der verhältnifsmäfsigen Intensität des ganzen Beugungsbildes deshalb nichts geändert, weil diese lediglich von dem Gangunterschiede der interferirenden Strahlen abhängt, und der Gangunterschied der beiden senkrecht auf einander polarisirten Strahlenbündel, die man bekanntlich statt eines

natürlichen — wenn man anders die Intensität eines jeden der beiden polarisirten halb so grofs als die des natürlichen nimmt — substituiren kann, nach dem Durchgange durch die beugende Oeffnung und durch die Objectivlinse des Fernrohres ein und derselbe ist.

Die Gleichung (16) wird Null, so oft der Zähler des Bruches, nicht aber zugleich der Nenner desselben Null wird. Die Lichtstärke wird also im Beugungsbilde vernichtet seyn, wenn

$$\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta = 2m\frac{\pi}{2}, \text{ oder}$$

$$(17)\quad \beta\sin\theta = 2m\frac{\lambda}{2},$$

und m eine beliebige ganze Zahl mit Ausschlufs der Null ist, weil für $m=0$ der zweite Factor in (16) den Werth 1 erhalten würde. Es finden dagegen Maxima der Lichtstärke statt, so oft, wenn m eine beliebige ganze Zahl mit Einschlufs der Null bedeutet:

$$\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta = (2m+1)\frac{\pi}{2}, \text{ oder}$$

$$(18)\quad \beta\sin\theta = (2m+1)\frac{\lambda}{2},$$

da dann $\sin(\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta)$ den Werth ± 1 hat. Es ist aber, wenn aus (Fig. 7. Taf. II.) a die Senkrechte ac auf die gebeugten Strahlen gezogen wird, $\beta\sin\theta = bc$ der Unterschied in den Wegen der Randstrahlen am und bg, und daher treten — eben so, wie es vorhin gefunden wurde — die Minima der Lichtstärke ein, so oft dieser Unterschied eine gerade Anzahl halber, oder, was dasselbe ist, eine beliebige Anzahl ganzer Wellenlängen, die Maxima dagegen, wenn derselbe Unterschied eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen beträgt.

Aus den Gleichungen (16) und (18) geht ferner hervor, dafs sich die Lichtstärke in den Maximis, für welche in (16) der Zähler des Bruches 1 ist, umgekehrt wie die Quadrate der ungeraden Zahlen $2m+1$ verhalten, dafs also die Intensität des zweiten, dritten u. s. w. Seitenspectrums 9mal, 25mal u. s. w. schwächer ist, als die des ersten.

Die numerische Gröfse der Lichtstärke eines jeden Spectrums, wenn die Intensität $\{(n+1)(m+1)A\}^2$ des ungebeugten Lichtes $=1$ gesetzt wird, erhält man aus (18) für die entsprechenden Werthe von m. Ist z. B. $m=0$, und der Unterschied in den Wegen der Randstrahlen eine halbe Wellenlänge, also $\beta \sin\theta = \frac{\lambda}{2}$, so ist aus (16) $J = \frac{\sin^2\frac{\pi}{2}}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} = 0{,}4053$. Mehrere andere Intensitätswerthe, für welche das Wachsen des Unterschiedes in den Wegen der Randstrahlen immer eine halbe Wellenlänge beträgt, enthält folgende Tabelle,

Werthe von $\pi\lambda^{-1}\beta\sin\theta$.	Unterschied in den Wegen der Randstrahlen.	Lichtstärke.
0°	0	1,0000
90°	$\frac{\lambda}{2}$	0,4053
180°	λ	0,0000
270°	$\frac{3\lambda}{2}$	0,0450
360°	2λ	0,0000
450°	$\frac{5\lambda}{2}$	0,0162
540°	3λ	0,0000
630°	$\frac{7\lambda}{2}$	0,0082
720°	4λ	0,0000
810°	$\frac{9\lambda}{2}$	0,0050
900°	5λ	0,0000

aus der man ersieht, dafs die Lichtintensität in dem fünften Maximum nur noch $\frac{5}{1000}$ von der des ungebeugt durchgehenden Lichtes beträgt, dafs also die folgenden Spectra kaum noch bemerkbar seyn werden.

Da der Ablenkungswinkel (Fig. 4. Taf. II.) θ, der selbst für einen Gangunterschied der Randstrahlen von mehreren Wellenlängen einen so kleinen Werth hat, dafs man ihn statt seines Sinus nehmen kann, dem Winkel FLf gleich

ist, so entspricht er der Entfernung irgend einer Stelle f des Beugungsbildes von seiner Mitte F, also auch der Entfernung, in welcher die Maxima und Minima erscheinen. Es wird aber, wenn man θ statt $\sin\theta$ nimmt, aus (17) $\theta = \frac{m\lambda}{\beta}$ für die Minima, so dafs die Entfernung des ersten Minimums von der Mitte F des Bildes $= \frac{\lambda}{\beta}$, die Entfernung des zweiten Minimums von dem ersten $= \frac{2\lambda}{\beta} - \frac{\lambda}{\beta} = \frac{\lambda}{\beta}$, die des dritten von dem zweiten $= \frac{3\lambda}{\beta} - \frac{2\lambda}{\beta} = \frac{\lambda}{\beta} \ldots$, diese Entfernungen sich also nicht allein wie die Wellenlänge der jedesmaligen Farbe, sondern auch umgekehrt wie die Breite β des Spaltes verhalten, wie diefs Biot und Pouillet, ohne von der Theorie geleitet zu werden, aus ihren Beobachtungen gefolgert hatten. Je schmaler man also den Spalt nimmt, desto gröfser werden die von dunklen Stellen unterbrochenen Spectra, von denen die gleichvielten bei einer rothen Lichtquelle deshalb weiter, als bei jeder anderen homogenen Farbe von der Mitte des ganzen Bildes entfernt liegen müssen, weil die Wellenlängen des rothen Lichtes die gröfsten sind.

Wie die Beugungsfigur eines Spaltes ausfallen müsse, wenn die Lichtquelle nicht homogen, sondern *weifs* ist, ergiebt sich aus dem so eben Gesagten. Wie bei allen Beugungserscheinungen, so müssen auch hier die von der Mitte der ganzen Figur entferntesten Säume eines jeden einzelnen Spectrums roth, und die der Mitte nächsten violett seyn, während die übrigen Farben nach ihren Wellenlängen zwischen diesen Gränzsäumen sich zeigen, weil die Entfernungen einer jeden gebeugten Farbe von der Mitte der ganzen Beugungsfigur ihrer Wellenlänge proportional sind.

Die Beugung durch eine trapez- und parallelogrammförmige Oeffnung.

Man sieht im Allgemeinen wohl, wie die Beugungsfigur einer parallelogrammförmigen Oeffnung werde gestaltet seyn

müssen. Ist (Fig. 8. Taf. II.) $abcd$ die beugende Oeffnung, so bilden sowohl die Seiten ab und dc, als auch die Seiten ad und bc einen Spalt, dessen Breite aber nicht, wie im vorigen Falle, gegen die Länge sehr klein ist. Es müssen daher sowohl in der Richtung ef, die senkrecht ist auf der Länge des verticalen Spaltes, als auch in der auf der Länge des schrägen Spaltes senkrechten Richtung gh Spectra entstehen, die um so gröfser werden, je kleiner die Breite beider Spalte ist. Ueber die Intensität einer jeden Stelle des Bildes, und über die in den vier Winkeln, die von diesen beiden Richtungen gebildet werden, entstehenden Spectra giebt aber erst die Theorie einen überzeugenden Aufschlufs.

Um die Intensitätsformel so einzurichten, dafs man aus ihr auch die Beugungsfigur eines Dreiecks und Kreises entnehmen kann, mufs man von einem Trapez als beugender Oeffnung ausgehen, und eine ähnliche Construction wie im vorigen Falle machen. Man fälle also aus den Eckpunkten des in der verticalen Ebene (Fig. 9. Taf. II.) qpr des Schirmes, auf den die Strahlen senkrecht einfallen, befindlichen Trapezes $ABCD$ die Lothrechten AA', BB', CC', DD' auf die horizontale Ebene spq, in welcher die gebeugten Strahlen die Richtungen $A'A'' = k_1$, $B'B'' = k_2$, $C'C'' = k_3$, $D'D'' = k_4$ haben mögen, lege die Normalebene spr senkrecht gegen diese Richtungen, bezeichne den Ablenkungswinkel spq wieder mit θ, die Seiten des Trapezes mit a, b, c, d, die Verlängerung Af der Seite a bis zur verticalen Durchschnittslinie pr des Schirmes und der Normalebene mit α, den Winkel Afp mit ϱ, endlich die Winkel Cgp und Drp, die von den Verlängerungen der Seiten b und c und von pr gebildet werden, mit φ und χ, und man hat:

$$(19)\quad \begin{aligned} k_1 &= A'p \,.\sin\theta = \alpha \sin\varrho \sin\theta \\ k_2 &= (\alpha + a) \sin\varrho \sin\theta \\ k_3 &= \alpha \sin\varrho \sin\theta - b \sin\varphi \sin\theta \\ k_4 &= (\alpha + a) \sin\varrho \sin\theta - c \sin\chi \sin\theta. \end{aligned}$$

Denkt

Denkt man ferner, wie bei der vorigen Aufgabe, die Seite a in unendlich viele $(n+1)$ gleiche Theile getheilt, aus den Mittelpunkten derselben Senkrechte auf pq gefällt, und aus den Punkten, die dadurch in pq erhalten werden, Linien parallel mit $A'A''$ nach ps gezogen, so sind die Entfernungn der in $A'B'$ und $A''B''$ auf einander folgenden Punkte:

$$k_1 + \frac{\partial k_1}{2}$$

$$k_1 + \frac{\partial k_1}{2} + \partial k_1$$

$$. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

$$k_1 + \frac{\partial k_1}{2} + n.\partial k_1,$$

wenn man mit ∂k_1 die unendlich kleine Länge bezeichnet, um welche k_1 von einem Mittelpunkte jener Theile bis zum anderen wächst. Diese Entfernungen bilden eine arithmetische Reihe mit der Differenz ∂k_1, die Phasen der zugehörigen Aethermolecule in ps also eine eben solche Reihe mit der Differenz $-2\pi\lambda^{-1}\partial k_1$. Man hat daher in der Gleichung (13) Seite 95 für die resultirende Ausweichung S des zu der Seite a gehörigen Fernrohrbildes $2\pi\lambda^{-1}\partial k_1$ statt ε, und $2\pi\lambda^{-1}\left(k_1 + \frac{\partial k_1}{2}\right)$ statt β' zu setzen, so dafs, wenn man im Nenner wegen der unendlich kleinen Gröfse ∂k_1 den Bogen statt des Sinus nimmt:

$$S = \frac{A}{\pi\lambda^{-1}\partial k_1} \sin(\pi\lambda^{-1}(n+1)\partial k_1) \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{k_1 + \frac{1}{2}(n+1)\partial k_1}{\lambda}\right),$$

oder, da $(n+1)\partial k_1 = k_2 - k_1$, folglich $k_1 + \frac{1}{2}(n+1)\partial k_1 = k_1 + \frac{1}{2}(k_2 - k_1) = \frac{1}{2}(k_2 + k_1)$:

$$(20) \quad S = \frac{(n+1)A}{\pi\lambda^{-1}(k_2 - k_1)} \sin(\pi\lambda^{-1}(k_2 - k_1)) \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{k_2 + k_1}{2\lambda}\right),$$

woraus man die zur Seite d gehörige Ausweichung erhält, wenn man $k_2 - k_1$ durch $k_4 - k_3$, und $k_2 + k_1$ durch $k_4 + k_3$ ersetzt. Für das ganze Trapez geht also die Differenz $k_2 - k_1$ in den Werth $k_4 - k_3 - k_2 + k_1$, und die Summe $k_2 + k_1$ in den Werth $k_3 + k_4 - k_2 - k_1$ über,

so dafs, wenn man das Trapez in unendlich viele $(m+1)$, mit a oder d parallele und stätig auf einander folgende Streifen getheilt denkt, für jeden der $m+1$ Streifen der Bogen des ersten Sinus um $\frac{1}{m+1}\,\pi\lambda^{-1}(k_4-k_3-k_2+k_1)$, und der Bogen des zweiten um $-\frac{1}{m+1}\,\pi\lambda^{-1}(k_4+k_3-k_2-k_1)$ sich ändert. Die zu den unendlich vielen Streifen des Trapezes gehörigen Ausweichungen haben also die Form, die in (14) Seite 95 vorausgesetzt wurde, wenn man $\frac{(n+1)A}{\pi\lambda^{-1}(k_2-k_1)}$ statt des dortigen A, $\pi\lambda^{-1}(k_2-k_1)$ statt des dortigen φ', $\frac{1}{m+1}\,\pi\lambda^{-1}(k_4-k_3-k_2+k_1)$ statt η, und $\frac{1}{m+1}\,\pi\lambda^{-1}\times(k_4+k_3-k_2-k_1)$ statt θ nimmt.

Auch hier ist wieder, wie in dem vorigen Probleme, A die Schwingungsweite eines einzigen Aethermoleculs im ungebeugten Fernrohrbilde der Seite a. Um also die dem ganzen Trapez entsprechende Intensität M^2 des ungebeugten Bildes zu erhalten, mufs man A mit der Anzahl der Elementartheilchen des Trapezes, deren jedes einem Aethermolecul entspricht, multipliciren, und das Quadrat dieses Productes nehmen. Da nun die untere Grundlinie des Trapezes $n+1$, folglich die obere $(n+1)\frac{d}{a}$ unendlich kleine Längentheilchen enthält, weil sich $a:d=n+1:(n+1)\frac{d}{a}$ verhält, und da für die Höhe des Trapezes $m+1$ eben solche Längentheilchen angenommen sind, so ist die Anzahl der Flächentheilchen:

$$\left[n+1+(n+1)\frac{d}{a}\right]\frac{m+1}{2}=\frac{(a+d)(n+1)(m+1)}{2a}=F.$$

Man hat aber, wenn man aus (Fig. 9. Taf. II.) B auf DD', CC' und die verlängerte AA' die Lothe Bv, Bw, By, und aus D auf die verlängerte CC' das Loth Dz fällt:

$$By.\sin\theta=a\sin\varrho\sin\theta$$
$$Dz.\sin\theta=d\sin\varrho\sin\theta=(By-Bv+yw)\sin\theta$$
$$=a\sin\varrho\sin\theta-c\sin\chi\sin\theta+b\sin\varphi\sin\theta,$$

folglich aus (19):

$$a:d = a\sin\varrho\sin\theta : d\sin\varrho\sin\theta = k_2 - k_1 : k_4 - k_3,$$

und, wenn man der Kürze wegen k_{2-1} statt $k_2 - k_1$, k_{4-3} statt $k_4 - k_3$, überhaupt in allen ähnlichen Ausdrücken den Buchstab k nur einmal setzt:

$$a : a + d = k_{2-1} : k_{4-3+2-1}.$$

Es ist also, wenn man diesen Werth von $\frac{a+d}{a}$ in der Gleichung für F nimmt:

$$M = A.F = \frac{A}{2k_{2-1}}(n+1)(m+1)k_{4-3+2-1},$$

und in der Gleichung (20):

$$\frac{(n+1)A}{\pi\lambda^{-1}k_{2-1}} = \frac{2M}{\pi\lambda^{-1}(m+1)k_{4-3+2-1}}.$$

Man erhält daher endlich, wenn man in (15) Seite 96 diesen Werth statt A, und die oben angegebenen statt φ', η und θ setzt, die Intensität des durch ein Trapez gebeugten Lichtes:

$$(21) \qquad J = \left(\frac{M}{\pi\lambda^{-1}k_{4-3+2-1}}\right)^2 \times$$
$$\left[\left(\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}k_{4-2})}{\pi\lambda^{-1}k_{4-2}}\right)^2 + \left(\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}k_{3-1})}{\pi\lambda^{-1}k_{3-1}}\right)^2\right.$$
$$\left. - 2\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}k_{4-2})}{\pi\lambda^{-1}k_{4-2}} \cdot \frac{\sin(\pi\lambda^{-1}k_{3-1})}{\pi\lambda^{-1}k_{3-1}}\cos(\pi\lambda^{-1}k_{4-3+2-1})\right],$$

sobald man die wegen des Nenners $m+1$ unendlich kleinen Bogen η und θ selbst statt ihrer Sinus, und in dem Bogen des Cosinus weil m unendlich grofs ist, m statt $m+1$ nimmt, so dafs man $2\varphi' + m\eta = \pi\lambda^{-1}2(k_2 - k_1) + \pi\lambda^{-1}(k_4 - k_3 - k_2 + k_1) = \pi\lambda^{-1}k_{4-3+2-1}$ erhält.

Da für eine *parallelogrammförmige* Beugungsöffnung $b = c$ und $\varphi = \chi$, so ist aus (19) $k_{4-2} = -b\sin\varphi\sin\theta$, $k_{3-1} = -b\sin\varphi\sin\theta = k_{4-2}$, $k_{4-3+2-1} = 2a\sin\varrho\sin\theta$, und daher aus (21) die Intensität des durch eine solche Oeffnung gebeugten Lichtes:

$$J = \frac{2 M^2}{(\pi \lambda^{-1} k_{4-3+2-1})^2} \times$$

$$\left[\frac{\sin(\pi \lambda^{-1} k_{4-2})}{\pi \lambda^{-1} k_{4-2}}\right]^2 \left[1 - \cos(\pi \lambda^{-1} k_{4-3+2-1})\right],$$

oder, wenn man $2 \sin^2(\frac{1}{2} \pi \lambda^{-1} k_{4-3+2-1})$ statt des letzten Factors setzt:

$$(22) \quad J = M^2 \left[\frac{\sin(\pi \lambda^{-1} a \sin \varrho \sin \theta)}{\pi \lambda^{-1} a \sin \varrho \sin \theta}\right]^2 \left[\frac{\sin(\pi \lambda^{-1} b \sin \varphi \sin \theta)}{\pi \lambda^{-1} b \sin \varphi \sin \theta}\right]^2,$$

worin M^2 die Intensität des ungebeugten Lichtes ist.

Um die hieraus sich ergebende Gestalt der Beugungsfigur construiren zu können, liege (Fig. 10. Taf. II.) in der Ebene des Papieres der Schirm, auf den die directen Strahlen senkrecht einfallen, die Linie pr sey, wie in der vorigen Figur, die Durchschnittslinie des Schirmes mit der Normalebene, pt die oberhalb der Ebene der Zeichnung liegende Richtung eines gebeugten Strahles, pq seine Projection auf den Schirm, die Linien pA und pB, die den Winkel η einschliefsen, seyen parallel mit den Seiten a und b des beugenden Parallelogramms. Da der einfallende Strahl, der gegen den Schirm, also auch gegen die Ebene der Zeichnung eine senkrechte Richtung hat, und dessen Projection hier zu dem Punkte p verkürzt erscheint, mit dem gebeugten, für den $pt = 1$ die Brennweite des Fernrohres sey, unter dem Winkel θ geneigt ist, die Linie pr aber mit der Projection pq des gebeugten Strahles einen rechten Winkel rpq, und mit der verlängerten Seite a den Winkel $rpA' = \varrho$ bildet, wie diefs alles aus der vorigen Figur hervorgeht, in welcher die Projectionen der gebeugten Strahlen $A'A''$, $B'B''$... auf die Ebene des Schirmes in die Linie pq fallen: so ist, wenn qA' senkrecht auf pA' gezogen wird:

$$pq = pt . \cos(90^\circ - \theta) = \sin \theta$$
$$pA' = pq . \cos(\varrho - 90^\circ) = \sin \varrho \sin \theta,$$

und durch dieselbe Construction für die Seite b, die mit pr den Winkel φ bildet:

$$pB' = \sin \varphi \sin \theta.$$

Verlängert man ferner die Linie qA' bis zu der auf b Senkrechten pf, so ist der Winkel $fpA' = 90^\circ - \eta$, und der Winkel $pfA' = \eta$, folglich:

$$pA' = \sin\varrho \sin\theta = pf.\sin\eta,$$

und, wenn man aus A das Loth $Ag = h = a\sin\eta$ auf die Seite b fällt:

$$(23) \quad a\sin\varrho\sin\theta = pf.a\sin\eta = pf.h.$$

Eben so ist, wenn in p das Loth pf' auf a errichtet, und $b\sin\eta = h'$ gesetzt wird:

$$b\sin\varphi\sin\theta = pf'.h'.$$

Man hat daher aus (22), wenn $M^2 = 1$:

$$(24) \quad J = \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}pf.h)}{\pi\lambda^{-1}pf.h}\right]^2 \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}pf'.h')}{\pi\lambda^{-1}pf'.h'}\right]^2.$$

Setzt man die auf b und a senkrechten Richtungen pf und pf', welche die *Hauptrichtungen* des Beugungsbildes heifsen mögen, gleich Null, so wird die Intensität $J = 1$, weil der Sinus eines unendlich kleinen Bogens diesem selbst gleich ist. Der Punkt p entspricht dann also der Mitte des Bildes, wo die Strahlen ungebeugt sind. Setzt man aber blofs die auf a senkrechte Richtung $pf' = 0$, so wird in (24) nur der zweite Factor $= 1$, und die Intensität in der auf b senkrechten Hauptrichtung pf:

$$(25) \quad J = \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}pf.h)}{\pi\lambda^{-1}pf.h}\right]^2,$$

und, wenn die auf b senkrechte Richtung $pf = 0$ genommen wird, die Intensität in der auf a senkrechten Hauptrichtung pf':

$$(26) \quad J = \left[\frac{\sin(\pi\lambda^{-1}pf'.h')}{\pi\lambda^{-1}pf'.h'}\right]^2,$$

von welchen beiden Gleichungen die erstere Null wird, und die Stellen des Bildes bestimmt, wo das Licht ausgelöscht ist, wenn $\pi\lambda^{-1}pf.h = m\pi$, also $pf = \frac{m\lambda}{h}$, und die andere, wenn $\pi\lambda^{-1}pf'.h' = m\pi$, oder $pf' = \frac{m\lambda}{h'}$, und m eine beliebige ganze Zahl ist.

Für die (Fig. 11. Taf. II.) beigesetzte Gestalt der Oeffnung ergiebt sich hieraus folgende Construction des Beugungsbildes. Ist 0 die Stelle, wo beide Hauptrichtungen Null sind, und die Intensität = 1 gefunden wurde, so trage man von hier aus in der auf der Seite b senkrechten Hauptrichtung xx in Folge der Gleichung (25) die Linien $\frac{\lambda}{h}$, $\frac{2\lambda}{h}$ ... bis 1, 2, 3 ... ab, für welche man, da es hier nur auf eine der wirklichen Erscheinung proportionale Zeichnung ankommt, die Werthe b, $2b$, $3b$ ... nehmen kann, wenn man den Inhalt $b.h$ der Beugungsöffnung $= \lambda$ setzt. Hierauf trage man auf der andern, auf a senkrechten Hauptrichtung yy die Linien $\frac{\lambda}{h'} = a$, $\frac{2\lambda}{b'} = 2a$ ... bis 1, 2, 3 ... ab, und es werden in beiden Hauptrichtungen die Stellen 1, 2, 3 ... dunkel seyn [1]). Die Gleichung (24), welche die Intensität des Beugungsbildes angiebt, erfordert es aber, dafs man die Einheiten $\frac{\lambda}{h}$ und $\frac{\lambda}{h'}$ nach beiden Hauptrichtungen zugleich auftrage. Man mufs daher durch die bezeichneten Punkte Linien ziehen, die mit beiden Hauptrichtungen parallel sind, und erhält dann die Beugungsfigur so, wie sie der Erfahrung entspricht. Die ausgezogenen Linien sind dunkle Strafsen, innerhalb deren die Parallelogramme in derselben Farbe erscheinen, welche die homogene Lichtquelle hat, und vielfarbig sind, wenn die Lichtquelle weifs ist. Die Beugungsfigur, wie sie sich in einem Fernrohre zeigt, liegt zwar nicht in der Ebene des Schirmes, sondern auf einer Kugelfläche, deren Halbmesser die Brennweite der Objectivlinse ist; es weicht jedoch bei der geringen Krümmung dieser Kugelfläche die eigentliche Gestalt des Bildes von dem gezeichneten Grundrisse nicht merklich ab.

Eine jede der beiden Gleichungen (25) und (26) stimmt in ihrer Form mit der Gleichung (16) der vorigen Aufgabe

1) Dafs man statt der Seiten b und a auch proportionale Theile derselben, z. B. ihre Hälfte oder ihren dritten Theil nehmen könne, bedarf wohl kaum der Erinnerung.

überein. Es gelten daher die für einen Spalt berechneten Intensitäten auch für eine jede der Hauptrichtungen xx und yy. Das dritte in der Richtung xx von 0 aus gezählte Spectrum α z. B. hat daher in seiner Mitte die Intensität 0,0162, uud das zweite β in der Richtung yy liegende die Intensität 0,0450, das Spectrum γ also, welches das dritte in der einen, und das zweite in der anderen Hauptrichtung und dessen Intensität nach (24) das Product der entsprechenden Intensitäten in beiden Hauptrichtungen ist, nur noch die Lichtstärke $0{,}0162 \times 0{,}0450 = 0{,}0007$, wenn zur Einheit dieser Zahl die Intensität des ungebengten Lichtes genommen wird. Es können daher auch nur wenige der in den Winkeln der Hauptrichtungen liegenden Spectra sichtbar seyn, wie diefs gleichfalls den Beobachtungen entspricht.

Die Bengung durch eine dreieckige Oeffnung.

Für eine solche Oeffnung ist (Fig. 9. Taf. II.) $d = 0$, $k_4 = k_3$, weil der Punkt D' nach C' fällt, und $k_4 - k_3 = 0$. Man hat daher, wenn die auf den drei Seiten b, a, c des Dreiecks senkrechten Hauptrichtungen wieder pf, pf', pf'' und die Höhen desselben h, h', h'' sind, aus (19) und (23):

$$(27)\quad \begin{aligned} \pi\lambda^{-1} k_{4-3+2-1} &= \pi\lambda^{-1} a \sin\varrho \sin\theta = \pi\lambda^{-1} pf.h = A \\ \pi\lambda^{-1} k_{3-1} &= -\pi\lambda^{-1} b \sin\varphi \sin\theta = -\pi\lambda^{-1} pf'.h' = -B \\ \pi\lambda^{-1} k_{4-2} &= -\pi\lambda^{-1} c \sin\chi \sin\theta = -\pi\lambda^{-1} pf''.h'' = -C, \end{aligned}$$

und, da $k_{4-1} = k_{3-1}$, $k_{-3+2} = k_{-4+2}$, folglich $k_{4-1-3+2} = k_{3-1-4+2}$:

$$(28)\quad A = C - B.$$

Die Intensität der Bengungsfigur ist daber aus (21):

$$(29)\quad J = \left(\frac{M}{A}\right)^2 \left[\left(\frac{\sin C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\sin B}{B}\right)^2 - \frac{2 \sin B \sin C}{B.C} \cos A\right].$$

Setzt man in dieser Gleichung die Hauptrichtungeu pf'' und pf, folglich auch C und B sehr klein, so folgt aus (28), dafs auch A sehr klein, folglich $\cos A = 1 - \frac{A^2}{2}$, uud die Intensität in diesem Falle

$$J = \left(\frac{M}{A}\right)^2 \left[2 - 2\left(1 - \frac{A^2}{2}\right)\right] = M^2 = 1$$

sey, wenn die Intensität M^2 des ungebeugten Lichtes an der Stelle (Fig. 12. Taf. II.) 0 des Beugungsbildes, wo alle drei Hauptrichtungen sich schneiden, wieder zur Einheit genommen wird.

Setzt man nur eine der Hauptrichtungen, z. B. die in der Figur durch zz angedeutete, und auf der Seite a senkrechte $pf' = 0$, so wird auch (Fig. 10. Taf. II.) $qf = 0$; es fällt dann also q nach f, und die Projection pq der gebeugten Strahlen in die auf b senkrechte, in Fig. 12. Taf. II. durch xx angegebene Hauptrichtung pf. Ist aber $pf' = 0$, so wird auch in (27) $B = 0$, und aus (28) $A = C$. Die Gleichung (29) geht daher in diesem Falle in den Werth über:

$$J = \left(\frac{1}{C}\right)^2 \left[\left(\frac{\sin C}{C}\right)^2 + 1 - \frac{2 \sin C \cos C}{C}\right],$$

und, wenn man $\sin^2 C + \cos^2 C$ statt 1 nimmt:

$$(30) \quad J = \left(\frac{1}{C}\right)^2 \sin^2 C + \left(\frac{1}{C}\right)^2 \left[\cos^2 C + \left(\frac{\sin C}{C}\right)^2 - \frac{2 \sin C \cos C}{C}\right]$$
$$= \left(\frac{1}{C}\right)^2 \sin^2 C + \left(\frac{1}{C}\right)^2 \left[\cos C - \frac{\sin C}{C}\right]^2.$$

Da dieser Ausdruck nie gleich Null werden kann, und da er selbst dann, wenn $C = 0$ gesetzt wird, für J den Werth 1 giebt, so kann auch nirgends in der Hauptrichtung xx das Licht völlig verdunkelt seyn. Ebenso wenig ist diefs in den beiden anderen Hauptrichtungen möglich.

Setzt man in (30) $C = (2m+1)\frac{\pi}{2}$, oder $pf'' = \frac{(2m+1)\frac{\lambda}{2}}{h''}$, so wird $\sin C = \pm 1$, $\cos C = 0$, und die Intensität

$$(31) \quad J = \frac{1}{\left[(2m+1)\frac{\pi}{2}\right]^2} + \frac{1}{\left[(2m+1)\frac{\pi}{2}\right]^4}.$$

Setzt man aber $C = 2m\frac{\pi}{2}$, oder $pf' = \frac{2m\frac{\lambda}{2}}{h''}$, so wird $\sin C = 0$, $\cos C = \pm 1$, und die Intensität

$$(32)\quad J = \frac{1}{\left(2m\frac{\pi}{2}\right)^2}.$$

Im ersten Falle verhalten sich also die Intensitäten beinahe umgekehrt wie die Quadrate der ungeraden Zahlen, da der zweite Theil des Werthes in (31) bald sehr klein wird; im anderen umgekehrt wie die Quadrate der geraden Zahlen. Je nachdem man daher $2m+1=1, =3, =5\ldots$, folglich $pf''=\frac{\lambda}{2h''}, =\frac{3\lambda}{2h''}, =\frac{5\lambda}{2h''}\ldots$, oder $2m=2, =4, =6\ldots$, folglich $pf''=\frac{2\lambda}{2h''}, =\frac{4\lambda}{2h''}, =\frac{6\lambda}{2h''}\ldots$ nimmt, verhalten sich die Intensitäten in der auf der Seite c senkrechten Hauptrichtung yy und in jeder der beiden anderen, wie $1:\frac{1}{9}:\frac{1}{25}\ldots$, oder wie $\frac{1}{4}:\frac{1}{16}:\frac{1}{36}\ldots$

Wenn es aber auch in den Hauptrichtungen nirgends völlig dunkle Stellen geben kann, sondern sich hier vielmehr die Intensitäten der Reihe nach wie $1:\frac{1}{4}:\frac{1}{9}:\frac{1}{16}\ldots$ verhalten, wenn man sie von der Mitte des Bildes aus zählt: so sind doch in den Winkeln der Hauptrichtungen dunkle Stellen möglich. Denn es wird die Intensitätsgleichung (29) Null, wenn zugleich $\sin C$ und $\sin B$ Null werden, wenn also $C=2m\frac{\pi}{2}$, und $B=2n\frac{\pi}{2}$. Setzt man daher, da es hier überall nur auf eine der wirklichen Erscheinung proportionale Zeichnung ankommt, den Inhalt des beugenden Dreiecks $\frac{c.h''}{2}=\frac{\lambda}{2}$, folglich $pf''=\frac{2\lambda}{2h''}=c$, $=\frac{4\lambda}{2h''}=2c, =\frac{6\lambda}{2h''}=3c\ldots$, ferner $pf'=\frac{2\lambda}{2h'''}=a, =\frac{4\lambda}{2h''}$ $=2a\ldots$: so darf man nur von der Mitte des Bildes (Fig. 12. Taf. II.) aus, wo sich die drei Hauptrichtungen schneiden, in der auf c senkrechten Richtung yy die Längen c, $2c$, $3c\ldots$, in der auf a senkrechten zz die Längen a, $2a$, $3a\ldots$ auftragen, und durch die so erhaltenen Punkte in den beiden Winkeln $y0z$ Parallelen mit yy und zz ziehen, um in den Durchschnittspunkten dieser Parallelen, wenn man die Hauptrichtungen selbst ausnimmt, die in der Figur durch schwarze Punkte angedeuteten dunklen

Stellen in diesen beiden Winkeln zu erhalten. Für die anderen Winkel müssen dann noch in der auf b senkrechten Richtung xx die Längen b, $2b$, $3b\ldots$ aufgetragen, in den beiden Winkeln $y0x$ Parallelen mit yy und xx, in den beiden Winkeln $x0z$ Parallelen mit xx und zz gezogen, und die Durchschnittspunkte dieser Parallelen für die Minima genommen werden. Dafs man statt der ganzen Seiten auch proportionale Theile derselben auftragen könne, ist vorhin schon für die parallelogrammförmigen Oeffnungen bemerkt worden.

Es ist jetzt noch übrig, die Intensität der zwischen diesen dunklen Stellen entstehenden hellen Spectra in den Winkeln der Hauptrichtungen zu berechnen.

Setzt man in (29) $C=(2m+1)\frac{\pi}{2}$, $B=(2n+1)\frac{\pi}{2}$, so wird die Intensität nicht Null, sondern vielmehr, da dann $\sin C=\sin B=\pm 1$, und $A=C-B=(2m-2n)\frac{\pi}{2}$:

$$J=\frac{1}{(m-n)^2\pi^2}\times$$

$$\left\{\frac{1}{(2m+1)^2\left(\frac{\pi}{2}\right)^2}+\frac{1}{(2n+1)^2\left(\frac{\pi}{2}\right)^2}-\frac{2\cos(2m-2n)\frac{\pi}{2}}{(2m+1)(2n+1)\left(\frac{\pi}{2}\right)^2}\right\},$$

worin das letzte Glied im zweiten Factor für alle Werthe von m und n negativ bleibt. Denn positiv sind die Sinus von $\frac{\pi}{2}$, $\frac{5\pi}{2}$, $\frac{9\pi}{2}\ldots$, negativ die Sinus von $\frac{3\pi}{2}$, $\frac{7\pi}{2}$, $\frac{11\pi}{2}\ldots$ Wäre also z. B. $C=(2m+1)\frac{\pi}{2}=\frac{5\pi}{2}$, folglich $\sin C=+1$, und $B=(2n+1)\frac{\pi}{2}=\frac{3\pi}{2}$, folglich $\sin B=-1$, so ist $\cos(2m-2n)\frac{\pi}{2}=\cos(4-2)\frac{\pi}{2}=\cos\pi=-1$, und $-\frac{2\sin C\sin B\cos A}{C.B}=-\frac{2}{5.3\left(\frac{\pi}{2}\right)^2}$. Wären beide Sinus positiv, so giebt die Differenz ihrer Bogen ein Vielfaches von 2π; es ist daher auch $\cos(2m-2n)\frac{\pi}{2}$ positiv, und das letzte Glied des zweiten Factors negativ. Wären end-

lich beide Sinus negativ, so giebt die Differenz ihrer Bogen gleichfalls ein Vielfaches von 2π, so dafs auch in diesem Falle $\cos(2m-2n)\frac{\pi}{2}$ positiv wird. Es ist daher, da $\cos(2m-2n)\frac{\pi}{2}=\pm 1$:

$$J=\frac{1}{(m-n)^2\pi^2}\left\{\frac{1}{(2m+1)\frac{\pi}{2}}-\frac{1}{(2n+1)\frac{\pi}{2}}\right\}^2$$

$$=\frac{16}{(2m+1)^2(2n+1)^2\pi^4}=\frac{0{,}1643}{(2m+1)^2(2n+1)^2}.$$

Nähme man also nur $m=1$ für die Hauptrichtung yy, und eben so $n=1$ für die Richtung zz, so würde doch die Mitte des zugehörigen Winkelspectrums nur noch die Intensität $\frac{0{,}1643}{3^2.3^2}=0{,}002$ haben. Da eben dasselbe auch für die anderen Winkel gilt, so können nur bei einer sehr intensiven Lichtquelle schwache Spuren der Winkelspectra in dem sechsstrahligen Lichtsterne bemerkbar werden, wie sich diese und alle übrigen aus der Undulationstheorie gefolgerten Eigenschaften der Beugungsfigur eines Dreiecks bei der Beobachtung bestätigt finden.

Die Beugung durch eine kreisförmige Oeffnung.

Wie die Gestalt der Beugungsfigur im Allgemeinen beschaffen seyn müsse, läfst sich auch hier ohne Rechnung leicht beurtheilen. Da die Strahlen rings um den Rand der kreisförmigen Oeffnung überall in derselben Weise gebeugt werden, so müssen auch die hellen und dunklen Stellen der Beugungsfigur rings um den Mittelpunkt der Oeffnung in gleichen Entfernungen auf einander folgen, und sich also bei einer homogenen Lichtquelle zu hellen und dunklen concentrischen Ringen, die den Mittelpunkt der Oeffnung umgeben, zusammensetzen. Zur Construction des Beugungsbildes mufs man aber das Verhältnifs der Halbmesser dieser Ringe unter sich und zu dem der Oeffnung kennen; die Bestimmung dieses Verhältnisses ist daher die Aufgabe, welche die Theorie hier zu lösen hat.

Schwerd sieht den Kreis als ein Polygon von vielen Seiten, und seine Fläche als die Summe von halb so vielen Trapezen an, deren Grundlinien mit dem Durchmesser parallel sind, nach dessen Richtung das Licht gebeugt wird. Aus der nach der obigen Formel (21) Seite 211 berechneten Intensität eines jeden dieser Trapeze erhält er dann durch die Summirung aller dieser Intensitäten die der ganzen Beugungsfigur der kreisförmigen Oeffnung, und findet dieselbe von dem Sinus eines Bogens abhängig, der den Factor $\pi\lambda^{-1} D \sin\theta$ hat, in welchem D den Durchmesser der Oeffnung, und θ den Ablenkungswinkel bedeutet. In dieser Weise hat er die Intensität für viele Werthe von $\pi\lambda^{-1} D \sin\theta$ berechnet, von denen hier nur die den Maximis und Minimis zugehörigen nebst wenigen anderen folgen mögen:

Werthe von $\pi\lambda^{-1} D \sin\theta$.	Intensität.	Werthe von $\pi\lambda^{-1} D \sin\theta$.	Intensität.
0°	1,0000	480°	0,0041
90°	0,5208	582°,8	0,0000
180°	0,0328	660°	0,0016
219°,6	0,0000	763°,3	0,0000
270°	0,0143	855°	0,0008
300°	0,0173	943°,7	0,0000
360°	0,0046	1035°	0,0004
401°,9	0,0000	1124°	0,0000

Auf einem viel kürzeren Wege gelangt man *in diesem Falle* zu denselben Resultaten durch die Differentialrechnung[1]). Ist nämlich (Fig. 13. Taf. II.) $ca = cb = r$ der Halbmesser der kreisförmigen Oeffnung, pr wieder die Durchschnittslinie des Schirmes mit der Normalebene rps, der Winkel $qps = \theta$ der Ablenkungswinkel, $acf = \varphi$ ein beliebiger Winkel im Kreise von dem Halbmesser ca an gerechnet, fg ein Flächenelement im oberen, $f'g'$ ein zwischen denselben Durchmessern und in derselben Entfernung $cf = cf' = z$ vom Mittelpunkte c liegendes Flächenelement im unteren Halbkreise, der Bogen fh also $= z.d\varphi$, und das Element fg

1) Knochenhauer's „Undulationstheorie" S. 22.

im Vergleich mit dem Inhalte des ganzen Kreises $=\frac{z.\partial\varphi.\partial z}{r^2\pi}$, so hat man, wenn aus f und f' die Lothe fd und $f'e$ auf den Durchmesser ab gefällt, und diese Lothe bis zu den Punkten d' und e' in der horizontalen Ebene qps verlängert werden:

$$db=d'p=r+z\cos\varphi$$
$$eb=e'p=r-z\cos\varphi,$$

und die Wege der zu den beiden Elementen gehörigen Lichtstrahlen zwischen dem Schirme und der Normalebene:

$$d'd''=k_1=(r+z\cos\varphi)\sin\theta$$
$$e'e''=k_2=(r-z\cos\varphi)\sin\theta.$$

Man hat daher aus (9) Seite 93, da das dortige β' hier $=2\pi\lambda^{-1}k_1$, das dortige β'' hier $=2\pi\lambda^{-1}k_2$, und das dortige A^2 hier die Intensität eines einzigen ungebeugten Aethermoleculs, also $\left(\frac{Mz.\partial z.\partial\varphi}{r^2\pi}\right)^2$ ist [1]), wenn M^2 wieder die dem ganzen Kreise entsprechende Lichtstärke im ungebeugten Bilde bedeutet, die Intensität der Beugungsfigur einer kreisförmigen Oeffnung für $M^2=1$:

$$J=\left[\iint\frac{z\partial z\partial\varphi}{r^2\pi}\left(\cos\frac{2\pi k_1}{\lambda}+\cos\frac{2\pi k_2}{\lambda}\right)\right]^2$$
$$+\left[\iint\frac{z\partial z\partial\varphi}{r^2\pi}\left(\sin\frac{2\pi k_1}{\lambda}+\sin\frac{2\pi k_2}{\lambda}\right)\right]^2$$
$$=\left[\iint\frac{2z\partial z\partial\varphi}{r^2\pi}\cos\frac{2\pi r\sin\theta}{\lambda}\cos\frac{2\pi z\cos\varphi\sin\theta}{\lambda}\right]^2$$
$$+\left[\iint\frac{2z\partial z\partial\varphi}{r^2\pi}\sin\frac{2\pi r\sin\theta}{\lambda}\cos\frac{2\pi z\cos\varphi\sin\theta}{\lambda}\right]^2,$$

weil $\cos\alpha+\cos\beta=2\cos\frac{\alpha+\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\beta}{2}$, $\sin\alpha+\sin\beta=2\sin\frac{\alpha+\beta}{2}\cos\frac{\alpha-\beta}{2}$, $k_1+k_2=2r\sin\theta$, und $k_1-k_2=2z\cos\varphi\sin\theta$.

Um zuerst nach z zu integriren, so hat man bekanntlich:

$$\int z.\partial z.\cos z=z\sin z+\cos z+\text{const.}$$

1) Das zur Gleichung (9) gehörige α''' ist für diese Rechnung gleich Null, und $\alpha'=\alpha''=A$, wie in allen vorigen Beugungsfällen, zu setzen.

Ist also, wie in dem vorliegenden Falle, das Integral von $z\,\partial z \cos mz$ zu nehmen, wenn $m = 2\pi\lambda^{-1}\cos\varphi\sin\theta$, so hat man für $mz = y$, $z = \frac{y}{m}$ und $\partial z = \frac{\partial y}{m}$, weil der in m vorkommende Factor $\cos\varphi$ bei der Integration nach z als constant angesehen wird:

$$\int z\,\partial z \cos mz = \int \frac{y\,\partial y \cos y}{m^2}$$

$$= \frac{y \sin y}{m^2} + \frac{\cos y}{m^2} + \text{const.} = \frac{z \sin mz}{m} + \frac{\cos mz}{m^2} + \text{const.}$$

Es ist daher, wenn man noch den constanten Bogen $2\pi\lambda^{-1} r \sin\theta = A$ setzt:

$$\int \frac{2z\partial z}{r^2\pi} \cos A \cos mz = \frac{2z}{\pi m r^2} \cos A \sin mz$$

$$+ \frac{2}{\pi m^2 r^2} \cos A \cos mz + \text{const.},$$

welches Integral für den ganzen Kreis zwischen den Gränzen $z = 0$ und $z = r$ zu nehmen ist. Man hat also für den ganzen Kreis, da die Constante $= -\frac{2\cos A}{\pi m^2 r^2}$ für $z = 0$:

$$\int \frac{2z\partial z}{r^2\pi} \cos A \cos mz = \frac{2}{\pi m r} \cos A \sin mr$$

$$+ \frac{2}{\pi m^2 r^2} \cos A\,(-1 + \cos mr) = B,$$

und eben so:

$$\int \frac{2z\partial z}{r^2\pi} \sin A \cos mz = \frac{2}{\pi m r} \sin A \sin mr$$

$$+ \frac{2}{\pi m^2 r^2} \sin A\,(-1 + \cos mr) = C,$$

so dafs

$$J = \int (\partial\varphi)^2 (B^2 + C^2) = \left[\int \frac{2\partial\varphi}{\pi m r}\left(\sin mr + \frac{-1 + \cos mr}{mr}\right)\right]^2$$

oder, weil $-1 + \cos\alpha = -2\sin^2\frac{\alpha}{2}$:

$$J = \left[\int \frac{2\partial\varphi}{\pi m r}\left(\sin mr - \frac{2}{mr}\sin^2\frac{mr}{2}\right)\right]^2,$$

und, wenn man die Gleichungen $\sin x = x - \frac{x^3}{1.2.3}\ldots$, und $\sin^2 x = x^2 - \frac{2x^4}{1.2.3} + \frac{16x^6}{3.1.2.3.4.5}\ldots$ auf beide Sinus anwendet:

$$J = \left[\int\frac{\partial\varphi}{\pi}\left(2 - \frac{2(mr)^2}{1.2.3} + \frac{2(mr)^4}{1.2.3.4.5}\cdots\right)\right.$$
$$\left.-\int\frac{\partial\varphi}{\pi}\left(1 - \frac{(mr)^2}{2.1.2.3} + \frac{(mr)^4}{3.1.2.3.4.5}\cdots\right)\right]^2.$$

Um jetzt noch nach φ zu integriren, so ist in diesen Reihen $m^2 r^2 \partial\varphi = (2\pi\lambda^{-1} r \sin\theta)^2 \cos^2\varphi\,\partial\varphi$, und $m^4 r^4 \partial\varphi = (2\pi\lambda^{-1} r \sin\theta)^4 \cos^4\varphi\,\partial\varphi$. Da aber $\cos^2\varphi = \frac{\cos 2\varphi}{2} + \frac{1}{2}$, und $\cos^4\varphi = \frac{\cos 4\varphi}{8} + \frac{\cos 2\varphi}{2} + \frac{3}{8}$, so hat man $\int\cos^2\varphi\,\partial\varphi = \frac{\sin 2\varphi}{4} + \frac{\varphi}{2}$, $\int\cos^4\varphi\,\partial\varphi = \frac{\sin 4\varphi}{32} + \frac{\sin 2\varphi}{4} + \frac{3}{8}\varphi$, und für den ganzen Kreis φ nur $= \pi$ zu setzen, weil in den Integralen ein Flächenelement aus jedem der beiden Halbkreise genommen wurde. Für den ganzen Kreis ist also das erste Integral $= \frac{\pi}{2}$, und das zweite $= \frac{3}{8}\pi$. Es ist daher endlich, wenn noch der Werth von $m = 2\pi\lambda^{-1}\cos\varphi\sin\theta = -2\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ substituirt wird:

$$J = \left[2 - \frac{2^3}{1.2.3}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} + \frac{2^5}{1.2.3.4.5}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{1.3}{2.4}\cdots\right.$$
$$\left.-1 + \frac{2^3}{1.2.3.4}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} - \frac{2^5}{1.2.3.4.5.6}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{1.3}{2.4}\cdots\right]^2$$
$$= \left[1 - \frac{1}{1.2}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{(1.2)^2 3}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^4\right.$$
$$\left.-\frac{1}{(1.2.3)^2 4}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^6 + \frac{1}{(1.2.3.4)^2 5}\left(\frac{\pi r\sin\theta}{\lambda}\right)^8\cdots\right]^2,$$

eine so stark convergirende Reihe, dafs sie nur die Berücksichtigung weniger Glieder nöthig macht. Setzt man z. B. $\pi\lambda^{-1} r\sin\theta = \frac{\pi}{2}$, oder, wenn D der Durchmesser der kreisförmigen Oeffnung ist, $\pi\lambda^{-1} D\sin\theta = \pi$, so wird $J = [1 - 1{,}23370 + 0{,}50733 - 0{,}10431 + 0{,}01287 - 0{,}00106]^2 = 0{,}0328$, wie Schwerd es gefunden hat.

So wie bei einer Spaltöffnung mit der Breite β der Gangunterschied der Randstrahlen $\beta \sin\theta = \beta . \theta$ ist, eben so ist hier bei einer kreisförmigen Oeffnung, wo der Durchmesser D die Stelle von β vertritt, $D.\theta$ der Gangunterschied der Randstrahlen. Nach der obigen Tabelle hat man aber für das erste Minimum $\pi\lambda^{-1} D \sin\theta = \frac{219,6}{180}\pi$, für das zweite $\frac{401,9}{180}\pi \ldots$, folglich die Entfernung des ersten Minimums von dem Mittelpunkte der Beugungsfigur durch die Gleichung $\theta = \frac{219,6 . \lambda}{180 . D} = 1,220 \frac{\lambda}{D}$, die des zweiten durch $\theta = \frac{401,9 . \lambda}{180 . D} = 2,233 \frac{\lambda}{D}$, des dritten durch $\theta = 3,238 \frac{\lambda}{D}$, des vierten durch $\theta = 4,241 \frac{\lambda}{D}$, oder, wenn man λ dem Quadrate des Durchmessers D gleich setzt, durch $\theta = 1,220$; $= 2,233$; $= 3,238$; $= 4,241 \ldots$ bestimmt, welche Zahlen dann den Durchmesser D zu ihrer Einheit haben. Diese Minima müssen sich um den Mittelpunkt (Fig. 14. Taf. II.) c der Oeffnung abd deshalb zu Kreisen zusammensetzen, weil die Beugung rings um den Umfang der Oeffnung überall in derselben Weise erfolgt.

Die Beugung durch eine Reihe congruenter und gleich weit von einander entfernter Oeffnungen, und durch mehrere Reihen solcher Oeffnungen.

Wenn auch die Strahlen, die nach ihrem Durchgange durch eine einzige Oeffnung unwirksam wurden, durch das Hinzukommen einer zweiten oder mehrerer Oeffnungen nicht wiederhergestellt werden können: so ist es doch möglich, dafs Strahlen, die bei einer einzigen Oeffnung wirksam bleiben, durch die der andern vernichtet werden. Die dunklen Strafsen, die durch eine einzige Oeffnung entstehen, werden also stets ungeändert bleiben; es werden jedoch durch mehrere Oeffnungen neue dunkle Strafsen hinzukommen, so dafs dadurch die hellen Räume des Bildes eine andere Gestalt erhalten.

Die

Die Gröfse des Gangunterschiedes der durch jede zwei auf einander folgende Oeffnungen durchgelassenen Strahlenbündel, damit die Intensität des Lichtes in dem Beugungsbilde entweder verstärkt oder vernichtet werde, und die Regeln zur Construction des durch mehrere Oeffnungen entstehenden Beugungsbildes erhält man ganz in derselben Weise, wie bei einer einzigen Oeffnung. Sind (Fig. 15. Taf. II.) $a, a', a''\ldots$ gleichliegende Ecken, oder andere gleichliegende Punkte der in einer Reihe stehenden Oeffnungen, ist $aa'=a'a''\ldots=e$, sind $aN, a'N'\ldots$ die verticalen Linien, in der Ebene des Schirmes auf die horizontale Ebene qps gefällt, $NN=k_1$, $N'N'=k_2\ldots$ die Richtungen der unter dem Winkel θ gebeugten Strahlen zwischen dem Schirme und der Normalebene ps, und ist der Winkel adr, den die verlängerte Linie e mit pr, der Durchschnittslinie des Schirmes und der Normalebene, bildet, $=\psi$: so hat man für $n+1$ Oeffnungen, wenn noch der Winkel agp, unter dem die untere Seite der Parallelogramme gegen pr geneigt ist, wieder mit ϱ und ag wieder mit α bezeichnet wird:

$$\begin{aligned} k_1 &= \alpha\sin\varrho\sin\theta \\ k_2 &= (\alpha\sin\varrho+e\sin\psi)\sin\theta \\ k_3 &= (\alpha\sin\varrho+2e\sin\psi)\sin\theta \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ k_{n+1} &= (\alpha\sin\varrho+ne\sin\psi)\sin\theta. \end{aligned}$$

Da die Differenz dieser Entfernungen zwischen dem Schirme und der Normalebene — der Unterschied in den Wegen der durch jede zwei auf einander folgende Parallelogramme durchgelassenen Strahlenbündel — den Werth $e\sin\psi\sin\theta$ hat, so bilden die Phasen der Aethermolecule $N, N', N''\ldots$ eine arithmetische Reihe mit der Differenz $-2\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta$. Es ist daher, wenn man in (12) Seite 94.

$$\varepsilon=2\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta$$

setzt, die Intensität des durch $n+1$ in einer einzigen Reihe stehende Oeffnungen durchgelassenen Lichtes:

$$(33)\quad J' = J\left[\frac{\sin((n+1)\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta)}{\sin(\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta)}\right]^2$$
$$= J(n+1)^2\left[\frac{\sin((n+1)\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta)}{(n+1)\sin(\pi\lambda^{-1}e\sin\psi\sin\theta)}\right]^2,$$

wenn man hier das dortige A^2, das eine jede Intensität vorstellen kann, die Intensität J der an irgend einer der congruenten Oeffnungen gebeugten Strahlen bedeuten läfst.

Ist die Linie (Fig. 16. Taf. II.) pe parallel mit der Richtung der in dem Schirme liegenden Linie e der vorigen Figur, pr die Durchschnittslinie des Schirmes und der Normalebene, der Winkel rpe also $=\psi$, $pt=1$ die aufserhalb der Ebene der Zeichnung liegende Richtung eines gebeugten Strahles, der mit einem senkrecht auf den Schirm einfallenden, dessen Projection auf den Schirm der Punkt p ist, den Winkel θ bildet, pq die Projection des gebeugten Strahles auf den Schirm, und qs senkrecht auf pe gefällt: so hat man $pq = pt.\cos(90^0-\theta) = \sin\theta$, und $ps = pq.\cos(\psi-90^0) = \sin\psi\sin\theta$. Es läfst sich daher die vorstehende Intensitätsformel auch so ausdrücken:

$$(34)\quad J' = J(n+1)^2\left[\frac{\sin((n+1)\pi\lambda^{-1}e.ps)}{(n+1)\sin(\pi\lambda^{-1}e.ps)}\right]^2$$
$$= J(n+1)^2 P^2.$$

Die durch diese Gleichung bestimmte Intensität wird ein Maximum, wenn $\pi\lambda^{-1}e.ps = m\pi$, oder $ps = \frac{m\lambda}{e}$, weil dann der Zähler und Nenner des Factors P Null werden, dieser Bruch aber $=\pm 1$ seyn mufs. Denn man findet ja den wahren Werth eines Bruches, der für einen bestimmten Werth der Veränderlichen die Form $\frac{0}{0}$ erhält, wenn man das Differential des Zählers durch das des Nenners dividirt, und der Veränderlichen jenen Werth giebt. Wird aber $\pi\lambda^{-1}e.ps = x$ gesetzt, so ist

$$\frac{\partial\sin(n+1)x}{\partial((n+1)\sin x)} = \frac{(n+1)\partial x\cos(n+1)x}{(n+1)\partial x\cos x} = \frac{\cos(n+1)m\pi}{\cos m\pi} = \pm 1.$$

Man erhält also die auf den Schirm projicirten Stellen (Fig. 16. Taf. II.) q der Maxima der durch (34) bestimm-

ten Intensität — sobald diese nicht zufällig in eine der durch eine einzige Oeffnung entstandenen dunklen Stellen fällt, so dafs $J=0$ ist, — wenn man auf eine Linie pe, die durch die Mitte des Bildes einer einzigen Oeffnung geht, und mit e parallel ist, von dieser Mitte aus die Längen $ps=\frac{\lambda}{e}, =\frac{2\lambda}{e}, =\frac{3\lambda}{e}\ldots$ aufträgt, und in den Endpunkten derselben Senkrechte auf pe errichtet. In *jedem* Punkte dieser Senkrechten hat dann die Intensität ihr Maximum $J(n+1)^2$, das $(n+1)^2$mal gröfser ist, als die Intensität an derselben Stelle des Beugungsbildes einer einzigen Oeffnung, weil *alle* Punkte einer jeden Senkrechten zu einem und demselben Werthe von ps gehören. Die Regel gilt übrigens für eine beliebige Menge von Oeffnungen, weil die Werthe, die ps hat, von der Zahl $n+1$ der Oeffnungen unabhängig sind.

Die Intensität in (34) wird dagegen Null, wenn $(n+1)\times \pi\lambda^{-1}e.ps=m\pi$, oder $ps=\frac{m\lambda}{(n+1)e}$, weil dann zwar der Zähler von P, nicht aber zugleich der Nenner Null wird. Bei *zwei* Oeffnungen wird man also die dunklen Stellen der Beugungsfigur erhalten, wenn man auf eine, durch die Mitte des Bildes einer einzigen Oeffnung gezogene und mit e parallele Linie von dieser Mitte aus die Längen $ps=\frac{\lambda}{2e}, =\frac{3\lambda}{2e}, =\frac{5\lambda}{2e}\ldots$ aufträgt, — da die Werthe 2, 4, 6... von m den Maximis angehören, — und in den so bestimmten Punkten Senkrechte errichtet. Bei *drei* Oeffnungen sind die Linien $\frac{\lambda}{3e}, \frac{2\lambda}{3e}, \frac{4\lambda}{3e}, \frac{5\lambda}{3e}, \frac{7\lambda}{3e}\ldots$, bei *vier* Oeffnungen die Linien $\frac{\lambda}{4e}, \frac{2\lambda}{4e}, \frac{3\lambda}{4e}, \frac{5\lambda}{4e}\ldots$ in einer mit e parallelen Richtung aufzutragen, und in den Endpunkten Senkrechte zu errichten. An jeder Stelle derselben ist dann die Intensität in ihrem Minimum Null.

Da der Factor P^2 nicht von der Gröfse und Gestalt der Oeffnungen, sondern nur von ihrer Anzahl $n+1$, und wegen des Winkels ψ von ihrer Lage gegen die Durch-

schnittslinie des Schirmes und der Normalebene abhängt, so sind diese Regeln für jede beliebige Gestalt der in einer Reihe liegenden Oeffnungen gültig.

Sollte das durch zwei congruente Parallelogramme (Fig. 17. Taf. II.) a und a' entstehende Bild in seiner Projection auf den Schirm gezeichnet werden, so entwerfe man zuerst das Beugungsbild für eine Oeffnung, ziehe hierauf mitten durch dasselbe eine Linie zz parallel mit $aa' = e$, und trage auf dieser von der Mitte 0 aus die Einheiten 01, 12, 23... auf, welche die Grundlinien eines Rechtecks sind, dessen Inhalt λ einer der Oeffnungen gleich, und dessen Höhe e ist, so dafs die aufgetragenen Linien von 0 aus gerechnet $\frac{\lambda}{e}$, $\frac{2\lambda}{e}$, $\frac{3\lambda}{e}$... sind. In den an den Stellen 1, 2, 3... auf zz senkrechten Richtungen sind dann die Maxima der Intensität, wenn sie nicht zufällig in die dunklen Strafsen des Beugungsbildes einer einzigen Oeffnung fallen. Werden diese Einheiten halbirt, so sind die durch die Halbirungspunkte gegen zz gezogenen Senkrechten die dunklen Strafsen, durch welche die so entstandenen Spectra getrennt werden, weil dann die auf zz genommenen Entfernungen der dunklen Stellen von der Mitte 0 des Bildes $\frac{\lambda}{2e}$, $\frac{3\lambda}{2e}$..., folglich so grofs sind, wie sie eben berechnet wurden. Diese schmäleren, durch zwei Oeffnungen entstehenden Bilder nennt Frannhofer *Spectra zweiter Klasse*, zum Unterschiede von den breiteren, bei einer einzigen Oeffnung sich zeigenden Bildern, den *Spectris erster Klasse.*

Hiervon unterscheidet sich die Construction des Beugungsbildes für drei congruente parallelogrammförmige Oeffnungen nur dadurch, dafs man die Einheiten $\frac{\lambda}{e}$ nicht in zwei, sondern in drei gleiche Theile zu theilen hat, um die Stellen der Minima zu erhalten, weil diese von der Mitte 0 aus gerechnet für die Entfernungen $\frac{\lambda}{3e}$, $\frac{2\lambda}{3e}$, $\frac{4\lambda}{3e}$, $\frac{5\lambda}{3e}$, $\frac{7\lambda}{3e}$... eintreten. Durch drei parallelogrammförmige Oeff-

nungen entstehen also Spectra zwischen den Gränzen $\frac{\lambda}{3e}$ und $\frac{2\lambda}{3e}$, $\frac{4\lambda}{3e}$ und $\frac{5\lambda}{3e}$, die halb so schmal sind, als die Spectra zweiter Klasse zwischen den Gränzen $\frac{2\lambda}{3e}$ und $\frac{4\lambda}{3e}$, $\frac{5\lambda}{3e}$ und $\frac{7\lambda}{3e}$... Diese schmäleren, durch mehr als zwei Oeffnungen entstehenden Bilder, deren es bei drei Oeffnungen zwischen zwei Spectris zweiter Klasse nur eins giebt, heifsen bei Fraunhofer *Spectra dritter Klasse.*

Bei vier congruenten Parallelogrammen mufs man die Einheiten $\frac{\lambda}{e}$ in vier gleiche Theile theilen, um die Stellen der Minima zu erhalten, weil diese bei $\frac{\lambda}{4e}$, $\frac{2\lambda}{4e}$, $\frac{3\lambda}{4e}$, $\frac{5\lambda}{4e}$ ... liegen. Die Fig. 18. Taf. II. stellt das Beugungsbild für diesen Fall unter der Bedingung vor, dafs bei gleicher Breite der Gitterdrähte und hellen Zwischenräume die untere Grundlinie der Oeffnungen und daher auch die ihr parallele Richtung zz horizontal sind, und zeigt zugleich, dafs zwischen der Mitte des Bildes und dem nächsten Spectrum zweiter Klasse zwei Spectra dritter Klasse entstehen. Mitten durch die Spectra 2, 4... zweiter Klasse gehen (bei den für die Oeffnungen gewählten Dimensionen) die dunklen Strafsen der ersten Oeffnung, woher es kommt, dafs zwischen den Spectris 1 und 3, 3 und 5... zweiter Klasse sechs schmälere Spectra liegen.

In derselben Weise mufs man bei $n+1$ Oeffnungen die Einheiten $\frac{\lambda}{e}$ in $n+1$ gleiche Theile theilen, und erhält dadurch zwischen der Mitte des Beugungsbildes und dem nächsten Spectrum zweiter Klasse $n-1$ Spectra dritter Klasse, deren Zahl also um so gröfser, deren Intensität folglich um so geringer wird, je gröfser die Anzahl der Oeffnungen ist, während zugleich die Spectra zweiter Klasse *ohne eine Aenderung ihrer Lage* zwar schmäler werden, aber um so mehr an Lichtstärke gewinnen.

Da diese Constructionen von der Gestalt der Oeffnungen unabhängig sind, so hat man es bei einer Reihe congruen-

ter dreiseitiger Oeffnungen eben so zu machen. Man zeichnet zuerst den zu einer einzigen Oeffnung gehörigen sechsstrahligen Stern, zieht durch die Mitte desselben eine Parallele zz mit einer, die gleichliegenden Punkte a, a', a''... der Dreiecke verbindenden Linie, trägt auf dieselbe wiederholentlich die Grundlinie $\frac{\lambda}{e}$ eines Dreiecks auf, dessen Inhalt $\frac{\lambda}{2}$ einer der dreieckigen Oeffnungen gleich, und dessen Höhe die zwischen den Punkten a und a' liegende Linie e ist. In den durch die Endpunkte 1, 2, 3... dieser aufgetragenen Einheiten gehenden, und auf zz senkrechten Richtungen liegen dann die Maxima der Intensität, wenn sie anders nicht in solche Stellen fallen, in denen das Licht in dem Bilde einer einzigen Oeffnung vernichtet ist. Die aufgetragenen Einheiten hat man bei $n+1$ dreieckigen Oeffnungen in $n+1$ Theile zu theilen, um die dunklen Strafsen des Bildes zu erhalten. Auch hier entstehen bei mehr als zwei Oeffnungen Spectra dritter Klasse.

Bei einer Reihe congruenter kreisförmiger Oeffnungen zeichne man gleichfalls zuerst den Grundrifs für einen einzigen Kreis, beschreibe also Kreise mit den Radien 1,220; 2,233; 3,238..., deren Einheit der Durchmesser D der Oeffnung ist, um die dunklen Ringe des Beugungsbildes einer einzigen Oeffnung zu erhalten. Parallel mit der die Mittelpunkte der Oeffnungen verbindenden Richtung ziehe man hierauf mitten durch dieses Bild die Linie zz, trage auf dieselbe Einheiten, welche die Grundlinie $\frac{\lambda}{e}$ eines Rechtecks sind, dessen Inhalt $\lambda = D^2$, und dessen Höhe e die Entfernung zweier auf einander folgenden Mittelpunkte ist, theile diese Einheiten bei zwei Oeffnungen in zwei, bei dreien in drei u. s. w. gleiche Theile, und errichte, um die dunklen Strafsen zu erhalten, in diesen Theilpunkten Senkrechte auf zz.

Aus Fig. 18. Taf. II. erklärt sich die Farbenfigur, die bei einfallendem *weifsen* Lichte ein einfaches Gitter giebt, wenn seine Spalten parallel mit einer Lichtlinie sind, die

entweder in einem verfinsterten Zimmer durch eine schmale Oeffnung in dem Fensterladen einfällt, oder durch eine Cylinderlinse, oder durch eine inwendig geschwärzte Glasröhre entsteht. An das weifse Bild der Linie schliefst sich zu beiden Seiten ein dunkler Raum an, auf den ein Farbenband folgt, in welchem der innere Saum violett, und der äufsere roth ist. Auf beide Farbenbänder folgt auf beiden Seiten wieder ein schmälerer dunkler Raum, und auf diesen ein breiteres Farbenband, dessen rothes Ende an das violette eines dritten Farbenbandes angränzt u. s. w. Ein solches Farbenbild ergiebt sich aber aus Fig. 18. Taf. II. Das mittlere weifse Bild entsteht an der Stelle 0 durch die vereinigte Intensität der durch alle Oeffnungen ungebeugt durchgelassenen Strahlen, und der erste dunkle Zwischenraum durch die Menge der Spectra dritter Klasse, deren es z. B. bei einem Gitter mit 100 Spalten 98 giebt. Sind die Stellen 1, 2, 3..., deren Entfernung von der Mitte 0 des Bildes von der Wellenlänge der jedesmaligen Farbe abhängt, für rothe Strahlen construirt, so erscheint das erste, zu 1 gehörige violette Spectrum zweiter Klasse im Verhältnifs der kürzeren Wellenlänge dieser Farbe der Mitte 0 näher liegend, als das erste rothe, gleichfalls zur Stelle 1 gehörige. Denn da die Wellenlänge des mittleren rothen Lichtes 0,0006502 Millimeter, die des mittleren violetten aber nur 0,0004419 Millimeter hat, so kann die Entfernung zwischen der Mitte 0 und dem ersten violetten Spectrum etwa nur $\frac{2}{3}$ der Entfernung zwischen der Mitte 0 und dem ersten rothen betragen. Alle im weifsen Lichte enthaltenen Farben müssen daher ein prismatisches Farbenband geben, in welchem der innere Saum violett und der äufsere roth ist. Dafs der hierauf folgende dunkle Raum schmäler ist, als der erste, kommt daher, weil das rothe Spectrum zweiter Klasse, das an der Stelle 3 liegt, von dem violetten, zu derselben Stelle gehörigen Spectrum jetzt viel weiter entfernt ist, als bei dem ersten Farbenbande, da auch hier wieder die Entfernung zwischen dem ersten und zweiten violetten Spectrum nur $\frac{2}{3}$ der Entfernung zwi-

schen dem ersten und zweiten rothen beträgt. Es müssen also die Spectra 3 aller Farben in den dunklen Zwischenraum, der bei rothen Strahlen zwischen 1 und 3 liegt, weit hinübergreifen, und schon beim dritten Farbenbande Violett und Roth über einander fallen. Bei sehr vielen Oeffnungen werden daher die prismatischen Farben im ersten und zweiten Farbenbande gesondert genug, um in ihnen die festen *Fraunhoferschen Linien* erkennen zu können. Fraunhofer unterschied deshalb *vollkommene Spectra zweiter Klasse*, die durch sehr viele Oeffnungen entstehen, von den *unvollkommenen Spectris zweiter Klasse*, die bei einer geringeren Zahl von Oeffnungen wahrgenommen werden.

Aus den Beobachtungen Fraunhofer's hatte sich, wenn die Spaltöffnungen der Gitter parallel mit einer verticalen Lichtlinie im Fensterladen, also auch vertical waren, die Gleichung $\sin\theta_m = \frac{m\lambda}{e}$ ergeben, wenn θ den Ablenkungswinkel, m die Ordnung eines vollkommenen Spectrums zweiter Klasse, λ die Wellenlänge, und e die Summe der Breite eines Gitterstriches und des angränzenden dunklen Zwischenraumes bedeutet (Seite 79). Eben diese Gleichung erhält man aber auch durch die Theorie aus (33), wenn man für verticale Spaltöffnungen $\psi = 90^\circ$ setzt, indem dann die Maxima für $\pi\lambda^{-1} e \sin\theta_m = m\pi$, oder für $\sin\theta_m = \frac{m\lambda}{e}$ eintreten, worin e (Fig. 18. Taf. II.) für verticale Oeffnungen die Breite eines Spaltes und des zwischen ihm und dem folgenden Spalte liegenden dunklen Zwischenraumes ist.

Bei *mehreren Reihen* congruenter und gleich weit von einander entfernter Oeffnungen erhält man in derselben Weise, wie in (33):

$$J'' = J' (m+1)^2 \left[\frac{\sin((m+1)\pi\lambda^{-1} f \sin\chi \sin\theta)}{(m+1)\sin(\pi\lambda^{-1} f \sin\chi \sin\theta)}\right]^2,$$

wenn J' die Intensität der durch eine einzige Reihe von Oeffnungen gebeugten Strahlen, $m+1$ die Anzahl der Reihen, f die Entfernung der gleichliegenden Punkte (Fig. 15.

Taf. II.) a und b in jeden zwei auf einander folgenden Reihen, und χ der Winkel ahp ist, den die verlängerte f mit pr bildet.

Sollte z. B. der Grundrifs für drei Reihen von Oeffnungen gezeichnet werden, so entwerfe man zuerst das Bild für eine Reihe, ziehe durch dasselbe eine Linie zz parallel mit der Richtung von f, trage auf diese die Einheiten $\frac{\lambda}{f}$ wiederholentlich auf, um in den durch die Theilpunkte gehenden und auf zz senkrechten Richtungen die Lage der Maxima zu finden, theile die Zwischenräume in drei gleiche Theile, und errichte in den Theilpunkten, um die dunklen Strafsen zu zeichnen, Senkrechte auf zz. Hierher gehört das prachtvolle Farbenbild, das ein gekreuztes Gitter, oder Drahttuch, Musselin und dergleichen geben.

III. *Ueber das Verhalten krystallisirter Körper zwischen den Polen eines Magnetes; von H. Knoblauch und J. Tyndall.*

Das eigenthümliche, von Plücker aufgefundene Verhalten, welches krystallisirte Körper hinsichtlich ihrer Stellung zwischen den Magnet-Polen zeigen, ist von dem Entdecker in neuerer Zeit auf das Princip zurückgeführt worden, dafs aufser dem Magnetismus oder Diamagnetismus [1]) der Substanz Einflufs vorhanden sey, welcher sich als *eine Abstofsung der optischen Axe bei negativen, als eine Anziehung derselben bei positiven Krystallen* äufsert [2]).

Den Umfang dieses Gesetzes näher kennen zu lernen, stellten wir eine Reihe von Versuchen an, bei denen wir (der von Faraday und Plücker befolgten Methode ge-

1) Um uns dieser von Faraday (diese Annal. Bd. 68, S. 107) eingeführten Bezeichnung zu bedienen.

2) Diese Ann. Bd. 77, S. 447.

mäfs) die zu untersuchenden Körper zwischen den bewegbaren Polen eines Elektromagnetes aufhingen, dem für besondere Zwecke eine verschiedene Stärke gegeben wurde.

Wenngleich wir bei dieser Gelegenheit die Beobachtungen, aus denen der obige Satz abgeleitet worden ist, im Allgemeinen bestätigt fanden, so sind wir doch bald zu der Ueberzeugung gelangt, dafs das Experimentiren mit Krystallen, welche nicht aufs Sorgfältigste für die jedesmalige Untersuchung vorbereitet worden sind, zu keinem sicheren Resultat führen könne, weil es anders unmöglich ist, die verschiedenen, gleichzeitig auftretenden Einflüsse hinreichend von einander zu trennen.

Ein vollkommen würfelförmig geschnittener *Turmalin*, dessen optische Axe parallel vier Seitenflächen gerichtet war, stellte sich, als er an irgend einer dieser vier Flächen aufgehängt wurde, der Erwartung gemäfs, so, dafs die horizontalschwingende Axe eine aequatoriale Lage annahm d. h. einen Winkel von 90° mit der Richtung von Pol zu Pol bildete. — Hatte die optische Axe eine verticale Stellung, so zeigte der Würfel gegen den Magnet ein ungleiches Verhalten, je nachdem von seinen vier verticalen Kanten das eine oder andere Paar der beiden gegenüberstehenden sich den Polen zukehrte.

Noch auffallender war diefs bei einem Würfel von *Beryll*, dessen Axe (wie beim vorigen Versuche) vertical hing. Es zeigte sich auch hier eine ungleiche Wirkung auf den Krystall in der Weise, dafs nur eine Diagonale seines horizontalen quadratischen Querschnitts sich in der axialen Ebene (von Pol zu Pol) halten konnte, während die andere abgestofsen erschien.

Nach der Plücker'schen Beobachtungsweise[1]) standen die Krystalle, wenn der richtende Einflufs der optischen Axe durch die verticale Stellung der letzteren aufgehoben war, nur noch unter dem Einflufs des Magnetismus oder Diamagnetismus ihrer Substanz. Sie hätten sich also in den letztgenannten Fällen wie unkrystallisirte Körper, z. B.

1) Diese Annal. Bd. 72, S. 338 ff.

wie ein *Glaswürfel,* verhalten müssen, bei dem es (wie das Experiment lehrte) für die Wirkung vollkommen gleichgültig war, welche Kanten in die Nähe der Pole kamen.

Runde, horizontal aufgehängte *Kalkspath-Platten,* welche senkrecht gegen die optische Axe geschnitten waren, wurden durch den Magnet immer in eine bestimmte Stellung gedreht. — Dem obigen Princip nach, hätten sie sich ebenso indifferent wie eine (gleichfalls untersuchte) *Glasscheibe* zeigen müssen, indem sowohl die Wirkung der Axe als auch (bei der gleichmäfsigen Vertheilung der Masse in einer concentrischen Scheibe) der richtende Einflufs der Substanz für sie vernichtet war.

Die besprochenen Thatsachen bestätigten die Erwartungen nicht. Sie erwiesen das gedachte Princip als unzureichend.

Um dasselbe weiter zu prüfen, untersuchten wir kreisförmige *Kalkspathscheiben,* welche so geschliffen waren, dafs *die optische Axe in ihrer Ebene* lag.

In diesem Falle war, bei horizontaler Aufhängung der Platte, die Wirkung der Substanz wie in dem vorigen Beispiel aufgehoben, wogegen die, nach der Axe thätige, Kraft in ihrer vollen Bedeutung sich geltend machen konnte. — Unter elf Krystallen, aus denen Scheiben in der angegebenen Weise geschnitten waren, fanden sich fünf, bei denen die optische Axe zwischen den Magnetpolen eine aequatoriale Lage annahm, *bei sechs anderen stellte sie sich dagegen entschieden von Pol zu Pol.*

Es war für das Resultat gleichgültig, wie man die Krystalle geschliffen hatte, um schliefslich eine Ebene zu erhalten, in der die optische Axe lag, was natürlich auf mannigfache Weise geschehen konnte. Die Stellung derselben zwischen den Polen blieb sich gleich, bei verschiedener Entfernung der letzteren, wenn man sie (wie sich von selbst versteht) nicht so weit ausdehnte, dafs die Wirkung überhaupt bis zur Unwahrnehmbarkeit geschwächt, oder durch Nebenumstände, wie die Torsion des Fadens u. s. w., überwunden wurde.

Dasselbe zeigte sich, als man die Pole zu verschiedener Intensität anregte, indem man durch den, 360 Fufs langen Kupferdraht, welcher die Eisenkerne umgiebt, einen galvanischen Strom von einem oder von zwanzig Bunsen'schen Elementen leitete; oder wenn man zu beweglichen Polen parallelepipedische oder vorn zugespitzte Eisenstücke anwandte.

Bei den sechs genannten Kalkspath-Exemplaren zeigte sich immer die optische Axe als die Verbindungslinie der Pole. — Ebenso entschieden war diefs bei einem *Dichroit* der Fall, bei dem *die Mittellinie der optischen Axen* mit grofser Kraft *in dieselbe Lage gedreht* wurde.

Da nun Kalkspath und Dichroit negative Krystalle sind, so stehen *diese Facta in directem Widerspruch mit dem Plücker'schen Gesetz.*

Es war zu ermitteln, *welche Beziehung zwischen der jedesmaligen Stellung des Krystalls und seiner Structur* stattfände. Bei einer Reihe von Versuchen, welche in dieser Rücksicht mit Kalkspath angestellt wurden, ergab sich ein gewisser Zusammenhang mit den *Spaltungsrichtungen* desselben.

Diesen Einflufs in möglichster Einfachheit kennen zu lernen, schnitten wir aus einer Platte, die parallel einer Rhombenfläche abgespalten war, eine kreisrunde Scheibe, deren Ebene demnach mit einer der drei Spaltungsflächen des Kalkspaths zusammenfiel, während die beiden anderen in ihr einen Winkel bildeten. — Wurde eine solche Scheibe horizontal zwischen den Magnetpolen aufgehängt, so stellte sie sich, wenn sie einem der fünf erwähnten Krystalle angehörte, jedesmal so, dafs die Linie, welche den spitzen Winkel der beiden Spaltungsrichtungen in der Scheibe halbirt, von Pol zu Pol gerichtet wurde. — Diese Linie drehte sich dagegen in die aequatoriale Lage, wenn die Scheibe aus einem der sechs Kalkspathe geschnitten war, deren optische Axe von dem Magnet gleichsam angezogen erschienen war.

Hing die abgespaltene Platte in ihrer natürlichen Rhom-

benform horizontal zwischen den Polen, so nahm die lange Diagonale des Rhombus (in Uebereinstimmung mit dem Vorigen) bei jenen fünf Exemplaren die sogenannte axiale, bei den übrigen sechs die aequatoriale Stellung an. Selbst wenn aus einem solchen Rhombus Streifen gebildet wurden, in deren einem die lange, im andern die kurze Diagonale lag, stellte sich bei den ersten fünf Krystallen (wie vorher) die lange Diagonale nahe axial, die kurze fast aequatorial, während bei den sechs letzteren Exemplaren gerade das Umgekehrte stattfand.

Platten, aus irgend einer dieser beiden Gruppen genommen, waren jedoch nicht von einander zu unterscheiden, wenn sie vertical gegen die Axe des Kalkspaths geschnitten und horizontal zwischen den Polen aufgehängt waren. Jede richtete sich alsdann so, dafs die Linie von Pol zu Pol einen der drei gleichen Winkel halbirte, welche die Spaltungsrichtungen in diesem Falle in der Scheibe mit einander bildeten.

Aus allen unseren Versuchen ergab sich übereinstimmend, *dafs die fünf Krystalle*, welche in jeder Beziehung ein gleiches Verhalten gegen den Magnet gezeigt hatten, *sich mit ihren Spaltungsrichtungen von Pol zu Pol, die sechs übrigen*, unter sich ebenfalls gleichartigen, *dagegen mit diesen Richtungen in die aequatoriale Lage zu stellen suchten.*

Am deutlichsten trat diefs hervor, als sich bei dem obigen Versuche, zwei solcher Richtungen in einer Scheibe kreuzten und die Folge ihres gleichen Bestrebens die war, dafs sich die Halbirungslinie des von ihnen eingeschlossenen spitzen Winkels bei jenen Krystallen axial, bei diesen aequatorial richtete.

In nothwendigem, leicht zu übersehenden Zusammenhange stand damit, dafs eine Scheibe, in der die optische Axe lag, durch das Zusammenwirken jener Kräfte so gedreht wurde, dafs diese Axe bei den ersten Exemplaren von den Polen ab, bei den letzteren ihnen zugewandt wurde.

Es blieb noch zu entscheiden, *welchem Umstande das*

Bestreben der Krystalle, mit der Spaltungsrichtung sich entweder axial oder aequatorial zu stellen, zuzuschreiben sey.

War es bei der einen Varietät durch einen *stärkeren Magnetismus*, bei der anderen durch einen *stärkeren Diamagnetimus* in dieser Richtung hervorgebracht? Oder verhielt sich jene längs der Spaltung *schwächer diamagnetisch*, diese *schwächer magnetisch*? Oder endlich, sollte man schliefsen, dafs in jedem Krystall *Magnetismus und Diamagnetismus* in zwei auf einander senkrechten, durch die Spaltbarkeit angedeuteten Richtungen wirken?

Für die Beantwortung dieser Frage handelt es sich zunächst darum, bei jedem der angewandten elf Kalkspathe zu wissen, ob seine Masse magnetisch oder diamagnetisch sey. Da die Stellung ganzer Krystalle zwischen den Magnet-Polen hierüber (nach dem Mitgetheilten) gar keinen Aufschlufs zu geben im Stande war, so verwandelten wir jedes der zu prüfenden Exemplare (mittelst eines Achatmörsers) in Pulver, schlemmten dasselbe mit destillirtem Wasser und bildeten aus der fein vertheilten Masse cylindrische Stäbe, welche nach der Bereitung wieder getrocknet wurden. Indem bei ihnen der Einflufs der krystallinischen Structur vernichtet war, durfte man es für sicher halten, dafs die Stellung, welche sie zwischen den Magnetpolen annahmen, allein durch ihren magnetischen oder diamagnetischen Zustand bedingt werde. Die fünf Kalkspathe, welche bei der bisherigen Untersuchung die eine Reihe gebildet hatten, richteten sich, in der letzten Form zwischen den Magnetpolen aufgehängt (ebenso wie Stäbe von amorpher, chemisch reiner kohlensaurer Kalkerde oder von cararischem Marmor) aequatorial, die sechs anderen Exemplare dagegen, unter übrigens gleichen Umständen axial. Jene waren also *diamagnetisch*, diese *magnetisch*.

Es bestätigte sich diefs auf eine unzweifelhafte Weise, als Krystallstücke, in welcher Gestalt es auch seyn mochte, vor einem einzigen Pole aufgehängt wurden, (der einmal durch den Strom eines Bunsen'schen Elementes, dann durch den von 32 erregt war). Ihrer ganzen Masse nach zeigten

sie sich abgestofsen, wenn sie von jenen fünf genommen waren, hingegen angezogen, wenn sie einem der sechs angehörten. In jeder dieser Gruppen fanden sich vollkommen durchsichtige und farblose Exemplare, die durch kein äufseres physikalisches Merkmal von einander geschieden waren. Indefs liefs die chemische Analyse schliefsen, dafs der Magnetismus der einen von einer gewissen Qnantität kohlensauren Eisenoxyduls herrührte, das isomorph mit dem kohlensauren Kalk in den Krystallen enthalten war.

Waren, nach dem Mitgetheilten, die mehrgedachten fünf Kalkspathe *diamagnetisch*, so konnte ihr Bestreben, sich mit der Spaltungsrichtung von Pol zu Pol zu stellen, nicht einem, in dieser Richtung vorherrschenden Magnetismus zugeschrieben werden, vielmehr war es im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs dasselbe nur von einer *Verminderung des Diamagnetismus* in diesem Sinne herrührte.

In entsprechender Weise mufste man das Streben der sechs übrigen Krystalle, sich mit den Spaltungsflächen aequatorial zu richten, da sie sich als *magnetisch* erwiesen hatten, für eine Folge des im Sinne jener Flächen *geschwächten Magnetismus* halten.

Es fragte sich, *ob eine solche Ungleichheit allein ausreichend* wäre, die grofsen Verschiedenheiten in der Stellung eines und desselben Krystalls hervorzubringen, je nachdem derselbe in der einen oder anderen Weise geschliffen war, z. B. die *axiale* Lage eines Stückes jener *fünf diamagnetischen Kalkspathe,* welches im Sinne der langen Diagonale des Rhombus geschnitten war, im Gegensatze zu der *aequatorialen* eines anderen, in dem die kurze Diagonale lag, selbst bei völliger Gleichheit äufserer Verhältnisse.

Diese Frage durch das Experiment zu erledigen, bot sich uns eine Erscheinung dar, welche wir am *Elfenbein* beobachtet hatten. Dieses ist nämlich diamagnetisch und zwar in einer gewissen Richtung in geringerem Grade als nach anderen. Wurden nun zwei Elfenbeinplatten so über einander gelegt, dafs die Richtungen ihres schwächeren Diamagnetismus unter einander denselben spitzen Winkel

wie die Spaltungsrichtungen in *dem* Kalkspathstreifen bildeten, der die lange Diagonale des Rhombus enthielt, und wurde alsdann dem Elfenbein dieselbe äufsere Form wie jenen Streifen gegeben, so richtete sich dieses Stück, wie der diamagnetische Kalkspath selbst, *axial*: die Halbirungslinie des spitzen Winkels jener Richtungen stand von Pol zu Pol. Schlossen dagegen, bei anderen Elfenbeinplatten, jene Richtungen des schwächeren Diamagnetismus denselben stumpfen Winkel ein wie die Spaltungsrichtungen in dem, nach der kurzen Diagonale geschnittenen Kalkspath, so stellte sich das Elfenbeinstäbchen, dem wieder eine gleiche Gestalt mit dem Krystall gegeben war, wie dieser, *aequatorial*.

Wie die besprochenen Erscheinungen, liefsen sich in ähnlicher Weise alle übrigen, bei denen nur zwei Spaltungsrichtungen in Betracht kamen, künstlich am Elfenbein nachahmen.

Zur Erklärung der an den *sechs magnetischen Kalkspathen* erhaltenen Resultate stellten wir Versuche mit *Guttapercha* an, die als magnetisch und zugleich in einer Richtung als schwächer magnetisch erkannt worden war. Zwei vereinigte Platten dieses Körpers, bei denen die Richtungen des geringeren Magnetismus sich unter demselben spitzen Winkel wie die Spaltungsrichtungen in dem Kalkspathstreifen durchschnitten, welcher der längeren Diagonale des Rhombus entsprach, stellten sich (unter übrigens gleichen Umständen), wie der Krystall, *aequatorial*. Kreuzten sich, bei einer Verbindung anderer Guttapercha-Platten, die Richtungen des schwächeren Magnetismus unter demselben stumpfen Winkel, wie die Spaltungsrichtungen in dem, nach der kurzen Diagonale geschliffenen Kalkspath, so nahmen die combinirten Streifen, wie der Krystall, eine *axiale* Lage an.

Nach demselben Princip liefsen sich alle, an den magnetischen Krystallen wahrgenommenen Erscheinungen künstlich mittelst Guttapercha hervorbringen.

Da nun bei Elfenbein und Guttapercha von keinem an-

anderen Einflufs die Rede seyn kann, als dem der Ungleichheit nach verschiedenen Richtungen bei jenem des Diamagnetismus, bei dieser des Magnetismus, so darf man annehmen, dafs auch bei den Krystallen alle Erscheinungen auf diesem einfachen Princip beruhen.

Sonach hat sich aus den mitgetheilten Untersuchungen ergeben:

1) *dafs das Plücker'sche Gesetz, welches das eigenthümliche Verhalten der Krystalle zwischen den Magnetpolen auf die optische Axe bezieht, in seiner Weise unhaltbar ist.*

2) *dafs sich beim Kalkspath alle Erscheinungen dieser Art darauf zurückführen lassen, dafs die diamagnetischen Exemplare in der Spaltungsrichtung schwächer diamagnetisch, die magnetischen in jener Richtung schwächer magnetisch sind.*

IV. *Ueber die specifische Wärme des flüssigen Wassers bei verschiedenen Temperaturen; von Hrn. V. Regnault.*

(Zehnte Abhandlung aus dem in dies. Ann. Bd. 74, S. 202 näher bezeichneten Werke des Hrn. Verfassers.)

Die Versuche, welche ich in der vorhergehenden (in diesen Ann. Bd. 78, S. 196 und S. 523 mitgetheilten) Abhandlung beschrieben habe, bezweckten die Bestimmung der Wärmemengen, die man einem Kilogramm flüssigen Wassers von 0° ertheilen mufs, um es unter verschiedenen Drucken in gesättigten Dampf zu verwandeln. Allein diese Mengen zerfallen in zwei verschiedene Theile. Der erste ist die Wärmemenge, die man dem flüssigen Wasser von 0° geben mufs, um seine Temperatur bis zu dem Punkte zu erheben, wo die Zustandsänderung eintritt, und der

zweite ist die, die bei dem Uebergange aus dem flüssigen Zustand in den dampfförmigen als latent absorbirt wird. Gemeiniglich nehmen die Physiker an, der erste Theil werde durch die Zahl vorgestellt, welche die Temperatur des Dampfs ausdrückt, oder anders gesagt, die Wärmecapacität des flüssigen Wassers sey constant, d. h. man gebrauche um ein Kilogramm Wasser von der Temperatur 0° auf die Temperatur 1° zu erheben, dieselbe Wärmemenge als um diese Wassermenge von 100° auf 101°, oder von 200° auf 201° zu bringen. Ich habe indefs gezeigt [1]), dafs bei gewissen Flüssigkeiten die specifische Wärme rasch mit der Temperatur steigt. Ich fand nämlich, dafs die mittlere specifische Wärme des Terpenthinöls, welche zwischen 15° und 25° etwa 0,420 ist, zwischen 20° und 100° schon auf 0,467 steigt [2]). Diese Zunahme der Wärmecapacität ist wahrscheinlich besonders sehr beträchtlich bei den Flüssigkeiten, deren Ausdehnungscoëfficient bedeutend ist und rasch mit der Temperatur steigt. Man hat also beim Wasser eine weit geringere Veränderung zu erwarten, als beim Terpenthinöl.

In meiner ersten Abhandlung über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper habe ich zwei Versuche angeführt [3]), durch welche ich mich bemühte, die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 100°, bezogen auf die derselben Flüssigkeit zwischen 10° und 15° als Einheit, zu bestimmen. So fand ich die beiden Zahlen

1,00709 1,00890.

Diese Versuche hatten besonders den Zweck, die Methode, die ich zur Bestimmung der Wärmecapacitäten anwenden wollte, auf ihre Genauigkeit zu prüfen; sie waren indefs hinreichend, zu zeigen, dafs die specifische Wärme

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. IX. p.* 324. (Ann. Bd. LXII, S. 51).
2) A. a. O. *p.* 342 und 347 (Ann. Bd. LXII, S. 70 und 76).
3) *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. LXXIII. p.* 35. (Ann. Bd. LI, S. 72.)

zwischen 10° und 100° keine sehr bedeutende Zunahme erfahre.

Es handelt sich nun darum, dasselbe Element bis zu der Temperatur 200° zu bestimmen. Dazu habe ich das folgende Verfahren erdacht, das mir für seine Genauigkeit alle Bürgschaft zu gewähren scheint.

Den Kessel *A*, der zu den Versuchen über die Spannkräfte des Wasserdampfs bei hohen Temperaturen gedient hatte (Fig. 15. Taf. I.) liefs ich in seiner Seitenwand durchbohren, und in der Oeffnung mittelst Mennigkitt und Schraubenbolzen einen, mit grofser Genauigkeit ausgeführten, Hahn *R* befestigen, der eine Oeffnung von 10 Millimeter im Durchmesser darbot. In das Innere des Kessels, bis etwa 1 Decimeter vom Boden, geht ein gekrümmtes Rohr *l*. Die untere Mündung dieses Rohrs ist pfeifenartig zugeschnitten, so dafs die Ebene dieser Mündung senkrecht ist. Der Hahn *R* trägt an der anderen Seite ein Messingrohr *Ro'*, das an einem Ende verschlossen ist, aber in seiner Wand eine grofse Anzahl kleiner Oeffnungen hat. Der Theil *oo'* dieser Röhre befindet sich im Innern eines grofsen Gefäfses *B* von verzinktem Eisenblech, welches als Calorimeter dient. Diefs Gefäfs hat im oberen Boden eine weite Tubulatur, in welche eine graduirte Glasröhre *ee'* eingekittet ist.

In der Tubulatur *m* befindet sich ein sehr empfindliches Thermometer; es ist dasselbe, welches bei den Versuchen über die latente Wärme des Wasserdampfs im Calorimeter *C* angebracht war. Ein Hahn *r* endlich, am tiefsten Punkt des Gefäfses angebracht, dient zum vollständigen Ablassen des darin befindlichen Wassers.

Ein Agitator, gebildet aus zwei zweckmäfsig ausgeschnittenen Blechscheiben *bc* und *cd*, die an einem selben lothrechten Stiel *d'f* befestigt sind, dient zum fortwährenden Umrühren des Wassers im Calorimeter.

Ein Glasrohr *hh'* von 3 Millm. innerem Durchmesser, eingekittet in die kleine Seitentubulatur *h* zeigt in jedem Augenblick den Wasserstand im Calorimeter an.

Das Gefäfs *B* steht auf einem eisernen Dreifufs, dessen horizontaler Ring mit mehren Lagen Wollenzeug umwickelt ist.

Ein Schirm *LK*, gebildet aus einem Blechkasten von halbcylindrischer Gestalt, schützt das Calorimeter vor der Strahlung des Ofens, die nothwendig sehr bedeutend ist, wenn man das Wasser des Kessels bis zu einer hohen Temperatur erhitzt. Dieser Kasten ist zweckmäfsig ausgeschnitten, um das Rohr des Hahns *R* durchzulassen. In den Trichter *v* läfst man beständig einen kalten Wasserstrom gelangen und regelt ihn mittelst des Hahns R_1; das überschüssige Wasser fliefst durch das gekrümmte Rohr *s s' s''* ab.

Die Geräumigkeit des Calorimeters bis zum Nullstrich der graduirten Röhre *ee'* wurde sehr genau durch das Gewicht an Wasser bestimmt, welches es bei einer bekannten Temperatur füllte.

So fand sich, dafs das Calorimeter fafste

108956 Grm. Wasser bei 13°,23 C.

Nach dem Abfliefsen des Wassers blieb das Innere des Gefäfses benäfst; man bestimmte das an den Wänden haftenbleibende Wasser, nachdem man den Agitator fortgenommen und es ebenso oft (30 Mal) hatte zurückfliefsen lassen. So fand man, dafs 5 Grm. Wasser haften blieben, welche man dem obigen Gewicht hinzufügen mufs; dadurch wird diefs zu

108961 Grm.

Allein es handelt sich darum, sehr genau das Gewicht des Wassers zu kennen, welches dasselbe Gefäfs in allen bei meinen Versuchen vorkommenden Temperaturen füllt. Diefs Gewicht hätte aus dem obigen, nach dem Ausdehnungscoëfficienten des Wassers und des Eisenblechs berechnet werden können; allein dieser Weg erschien mir zu unsicher und daher zog ich vor, diefs Gewicht durch directe Versuche zu bestimmen. Ich verfuhr auf folgende Weise:

Nachdem die Versuche über die specifische Wärme des Wassers beendigt waren, liefs ich den oberen und unteren Boden des Gefäfses *B* durchbohren, und in den beiden Oeffnungen ein nach aufsen mündendes gekrümmtes Blechrohr von 20 Millimeter Durchmesser festlöthen. Das Gefäfs wurde bis zum Nullstrich der Röhre *ee'* mit Wasser von 10° gefüllt, und dann die Temperatur dieses Wassers gesteigert, indem ich, aus einem kleinen Dampfkessel, Dampf durch das gekrümmte Rohr streichen liefs. Das Niveau des Wassers stieg in der graduirten Röhre *ee'*, blofs vermöge der relativen Ausdehnung des Wassers in dem Blechgefäfs. Als das Niveau des Wassers den oberen Theilstrichen der Röhre *ee'* nahe kam, nahm man den Dampfkessel fort, liefs den Agitator wirken, und merkte sich nach einigen Augenblicken den Thermometerstand ϑ, so wie die Zahl der Abtheilungen der Röhre *ee'*, bei welcher das Niveau des Wassers stehen blieb. Somit kannte man also die scheinbare Volumsvergröfserung des Wassers für eine bekannte Temperaturzunahme.

Nun liefs man durch den Hahn *r* eine kleine Menge Wasser ablaufen, um dessen Niveau wieder auf den Nullstrich zurückzuführen. Man fing das abgelaufene Wasser in einer Flasche auf und wägte es. Man zeichnete die Temperatur des Thermometers auf und bewerkstelligte eine abermalige Temperatur-Erhöhung, indem man wiederum eine gewisse Menge Dampf durch das gekrümmte Rohr leitete. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen erhielt man alle nöthigen Elemente, um mit Genauigkeit das Gewicht des Wassers zu berechnen, welches, bei allen im Moment der Beobachtungen vorkommenden Temperaturen, das Calorimeter bis zum Nullstrich füllte. Eine graphische Curve, nach diesen Elementen construirt, erlaubte dann leicht, die Gewichte Wasser zu erhalten, die dasselbe Gefäfs bei allen intermediären Temperaturen füllten.

Das Gewicht des Calorimeters nebst Agitators betrug $=$ 6931,6 Grm. Angenommen, die specifische Wärme des

Weifsblechs sey = 0,1138 [1]), so findet man für den Wasserwerth des Calorimeters 789 Grm.

Das bei 13°,23 C. bis zum Nullstrich der getheilten Röhre ee' mit Wasser gefüllte Calorimeter ist also gleichwerthig mit 109750 Grm. Wasser. Folgende Tafel giebt diesen Werth für alle Temperaturen, für welche wir ihn zu kennen nöthig haben.

Temperaturen.	Wasserwerth des bis zum Nullstrich gefüllten Calorimeters.	Unterschiede.	Temperaturen.	Wasserwerth des bis zum Nullstrich gefüllten Calorimeters.	Unterschiede.
	grm.			grm.	
10°	109783,0		21°	109635,5	18,5
11	773,5	9,5	22	614,5	21,0
12	764,0	9,5	23	592,0	22,5
13	753,5	10,5	24	569,0	23,0
14	743,0	10,5	25	544,5	24,5
15	731,0	12,0	26	520,0	24,5
16	718,0	13,0	27	493,0	27,0
17	704,0	14,0	28	464,5	28,5
18	688,5	15,5	29	435,5	29,0
19	672,0	16,5	30	405,0	30,5
20	654,0	18,0			

Jede Abtheilung der graduirten Röhre ee' fafste 1,8 Grm. Wasser.

Das Verfahren war nun folgendes. Man füllte den Dampfkessel A (Fig. 15. Taf. I.) zu drei Vierteln mit Wasser, und comprimirte die Luft in den Luftbehälter [2]) bis der Druck beinahe dem gleich war, welchen der Dampf

1) Diefs ist die Zahl, welche meine Versuche für Schmiedeeisen ergaben. S. *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. LXXIII. p.* 37. (Ann Bd. LI, S. 214.)

2) Dieser Luftbehälter ist in Fig. 15 nicht mit abgebildet. Man entbehrt indefs die Abbildung auch nicht, wenn man weifs, dafs es ein cylindrisches Gefäfs von dickem Eisenblech ist, etwa von der Gröfse des Dampfkessels, welches bei a in diesen durch eine Röhre einmündet, und andererseits mit der Compressionspumpe (Fig. 3. Taf. II. Bd. 78) in Verbindung gesetzt ist. Der Luftbehälter steht höher als der Dampfkessel und die von ihm zu letzterem sanft herabgehende Röhre wird durch einen Taucher, durch welchen fortwährend kaltes Wasser fliefst, kühl erhalten. P.

bei der Temperatur besafs, bis zu welcher man es erhitzen wollte. Hierauf brachte man das Wasser im Kessel zum Sieden, und als dasselbe eine Zeitlang vollkommen regelmäfsig erfolgte, was man aus den Angaben des Thermoters τ ersah, richtete man das Calorimeter zu, d. h. füllte es bis zum bestimmten Theilstrich mit Wasser, und rührte darauf diefs Wasser wohl um, um demselben in allen seinen Schichten eine gleichmäfsige Temperatur zu geben. Fünf Minuten lang schrieb man die Erwärmung des Wassers des Calorimeters auf. Diese Erwärmung entsprang einerseits aus einer gewissen Wärmemenge, welche längs der Röhre *Roo'* zugeleitet ward, anderseits daraus, dafs das Calorimeter eine niedrigere Temperatur besafs als die umgebende Luft. Die Formel, welche diesen Wärmegewinn während einer Minute ausdrückt, ist.

$$0{,}2.\Delta\vartheta_0 = A(\tau - t_0) + K \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Das Gewicht P_0 des im Calorimeter enthaltenen Wassers ist bekannt; es besteht aus dem Gewicht, welches in der vorhergehenden Tafel der Temperatur t_0 entspricht, vermehrt um $n \times 1{,}8$ Grm., wenn das Wasser bis zum Striche n der getheilten Röhre steigt. Man stellt unter den Hahn r einen Ballon, der etwa 10 Liter fafst, und füllt ihn fast vollständig mit dem aus dem Calorimeter abgelassenen Wasser. Man bestimmt das Gewicht p des abgezapften Wassers mit Genauigkeit. Es bleibt folglich im Calorimeter ein Wassergewicht $= P_0 - p$.

Man schreibt die Temperatur des im Calorimeter enthaltenen Wassers genau auf, und unmittelbar darauf öffnet man, mittelst eines hölzernen Schlüssels, den Hahn *R*. Da der Druck des Dampfs im Kessel gröfser ist als der der äufsern Atmosphäre, so wird das heifse Wasser mit mehr oder weniger Kraft durch die Röhre *lRoo'* fortgedrängt und mit dem kalten Wasser des Calorimeters vermischt. Durch zweckmäfsiges Oeffnen des Hahns *R* macht man das Ausfliefsen mehr oder weniger rasch.

Durch den Wasserstand im Anzeigerohr *hh'* beurtheilt man, wann das Wasser dem getheilten Rohr *ee'* nahe

kommt; dann schliefst man den Hahn *R* fast gänzlich, damit das Wasser nur in kleiner Menge hinzutrete; endlich wann das Niveau beinahe in der Mitte der Röhre ee' angelangt ist, schliefst man jenen Hahn vollkommen. Die Dauer der Hineinlassung des Wassers ist kurz; $\frac{19}{20}$ des heifsen Wassers treten in $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Minute ein; das letzte Zwanzigstel erfordert insgemein fast eine Minute, weil man genöthigt ist es weit langsamer eintreten zu lassen, damit nicht etwa das Wasser zum Gefäfs hinausgeschleudert werde. Während dieser Operation wird das Wasser des Calorimeters beständig umgerührt; das Thermometer wird von Minute zu Minute aufgeschrieben, und wenn sein Maximum t_1 erreicht hat, notirt man den Theilstrich n', bei welchem das Wasserniveau in der Röhre ee' stehen bleibt.

Wann endlich das Thermometer zu sinken angefangen, verfolgt man fünf Minuten lang seine Erkaltung $\Delta\vartheta_1$, für welche man hat:

$$-0{,}2\Delta\vartheta_1 = A_1(t_1-\tau)+K. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Das im Moment des Maximums t_1 im Calorimeter befindliche Wassergewicht ist dasjenige, welches dieser Temperatur t_1 in der vorhergehenden Tafel entspricht, vermehrt um $n'\times 1{,}8$ Grm. Ist P_1 diefs Gewicht, so wird das eingetretene Wasser nothwendig seyn: $P_1-(P_0-p)$.

Wir haben dann, wenn wir mit T die Temperatur des heifsen Wassers bezeichnen und die Wärmecapacität des Wassers zwischen t_0 und t_1 zu 1,000 annehmen, für x d. h. die mittlere Wärmecapacität des Wassers von t_1 bis T die Gleichung:

$$(P_1-P_0+p)\,x\,(T-t_1)=(P_0-p)(t_1-t_0). \quad (3)$$

Die Endtemperatur t_1 bedarf einer kleinen Berichtigung, weil die Länge der zwischen t_0 und t_1 begriffenen Quecksilbersäule sich nicht in der Temperatur t_1, sondern in der Temperatur τ der äufsern Luft befindet. Man mufs also zu t_1 die Gröfse

$$(t_1-t_0)\,\frac{t_1-\tau}{6480}$$

hinzufügen.

Die Berichtigung, welche an der Differenz $(t_1 - t_0)$ zu machen ist, um die durch Luftberührung durch Wärmeleitung längs der Röhre *lRo'* erfolgenden Wärmeverlüste in Rechnung zu ziehen, ist aufserordentlich klein, oft ganz Null. Da die Zeit des Eintretens des Wassers sehr kurz ist und das Calorimeter sich während eines Theils dieser Zeit unter Umständen befindet, wo die Erwärmungs-Ursachen überwiegen, so kann man voraussetzen, dafs diese beiden Effecte einander aufheben, und man nur diejenige Erkaltung zu berücksichtigen braucht, welche das Calorimeter erleidet vom Moment an, wo man den Hahn schliefst, bis zu dem, wo man das Maximum t_1 beobachtet. Diese Erkaltung ist nun unmittelbar gegeben durch die vom Calorimeter während 5 Minuten erlittene Erkaltung $\Delta\vartheta_1$, welche zu Ende des Versuchs, wann der Gang des Thermometers ein sinkender geworden ist, beobachtet wird.

Die oben aufgestellten Gleichungen (1) und (2) sind zur Bestimmung der Berichtigungen nicht nothwendig; man kann sich indefs derselben bedienen, um die Wärmemenge K zu finden, welche längs der Röhre *Roo'* zugeleitet wird.

Wenn das Wasser im Kessel unter einem starken Drucke siedet, so wird es beim Oeffnen des Hahnes mit grofser Schnelligkeit herausgedrängt, man hört im Calorimeter ein starkes Geräusch, weil sich zahllose Dampfblasen bilden und unmittelbar darauf wieder verdichten. Zuletzt wird es schwierig das Hineinlassen so zu regeln, dafs man den Wasserstand in die Röhre *ee'* bringen könne. So wie das Niveau dieser Röhre nahe kommt, ist man genöthigt den Hahn auf eine oder zwei Sekunden zu schliefsen, und darauf sehr wenig zu öffnen, um die letzten Portionen heifsen Wassers hineinzulassen. Bei einigen unter hohen Drucken angestellten Versuchen habe ich nicht gesucht, durch Einführung von heifsem Wasser, das Niveau des Wassers in die Röhre *ee'* zu bringen; ich liefs blofs einen einzigen Schub eintreten als das Niveau sich der Röhre *ee'* näherte; die Dauer des Hineinlassens des Wassers überstieg nicht 25 bis 30 Sekunden und um den Wasserstand in die Röhre

ee' zu bringen, fügte ich ein bekanntes Gewicht kalten Wassers hinzu, welches vorher aus dem Calorimeter genommen worden. Dieses complementäre Gewicht überstieg übrigens niemals 100 Grm.

Es ist leicht übersichtlich, welche Abänderungen in der Formel (3) diefs neue Verfahren mit sich führt. Bezeichnet π das zu Ende hinzugesetzte Gewicht kalten Wassers und nimmt der gröfsten Einfachheit wegen die Temperatur desselben zu t_0 an, so hat man

$$(P_1 - P_0 + p - \pi)x(T - t_1) = (P_0 - p - \pi)(t_1 - t_0).$$

Die eben beschriebene Methode ist einer grofsen Genauigkeit fähig; man arbeitet mit grofsen Quantitäten und das heifse Wasser, dessen Temperatur streng constant bleibt, ist bis zum Moment, wo es in das Calorimeter dringt, keiner anderen Erkaltungsursache unterworfen als der, welche bei seinem Durchgang durch den Hahn R vorhanden seyn kann. Dieser Hahn aber ist nun mit Flanell umwickelt und wird durch seinen unmittelbaren Contact mit dem Wasser des Kessels in einer hohen Temperatur erhalten. Das Metallrohr, an welchem der Hahn sitzt ist nach dem Kessel hin sehr dick, und dagegen auf Seite des Calorimeters sehr dünn. Endlich ist der Durchgang des Wassers durch das Rohr äufserst kurz, denn mehr als $\frac{19}{20}$ des heifsen Wassers dringen in weniger als einer halben Minute in das Calorimeter.

Die gröfste Unsicherheit entspringt aus der Beobachtung des Wasserstandes in der graduirten Glasröhre ee' zu Ende des Versuchs. Das aus dem Kessel kommende sehr heifse Wasser erhitzt diejenigen Theile vom Wasser des Calorimeters, mit denen es unmittelbar zusammentrifft, sehr stark und diese entlassen die Luft, welche sie gelöst enthielten. Diese Luft entweicht in Gestalt kleiner Blasen und es bedarf eines lebhaften und lange fortgesetzten Umrührens des Wassers im Calorimeter, um sicher zu seyn, dafs alle Luftblasen zum Apparate hinausgetrieben seyen, und der Wasserstand nicht durch das Vorhandenseyn einiger der Innenwand

anhaftender Blasen gestört sey. Dieser Uebelstand ist besonders zu fürchten, wenn das Wasser im Kessel auf eine sehr hohe Temperatur gebracht worden ist.

Wichtig ist die Bemerkung, dafs das Wasser des Dampfkessels sich unter einem hohen Drucke befindet und es sich beim Uebergang in das Calorimeter unter dem atmosphärischen Druck begiebt. Man könnte demnach besorgen, dafs eine kleine Wärmemenge in der Ausdehnung, welche das Wasser bei dieser Druckänderung erleidet, versteckt werde. Allein frühere Versuche haben mir gezeigt, dafs die Wärme, welche aus kaltem Wasser bei Compression durch 10 Atmosphären entwickelt wird, fast unmerklich ist, und mithin ist es höchst wahrscheinlich, dafs die unter gleichen Umständen aus heifsem Wasser entwickelte Wärme bei unseren Versuchen vernachläfsigt werden kann.

In folgender Tafel habe ich alle auf diese Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt; dieselbe bedarf keiner besonderen Erläuterung, alle darin vorkommenden Elemente sind durch die Ueberschriften der Spalten hinlänglich bezeichnet. Nur bemerke ich, dafs die Temperaturen des heifsen Wassers im Kessel durch Quecksilberthermometer gemessen, und daraus die entsprechenden Temperaturen *T* des Luftthermometers abgeleitet wurden.

No. des Versuchs	Gewicht d. kalten Wassers im Calorimeter.	Gewicht des heifsen Wassers.	Temperatur des Wassers. T.	Temperatur des Calorimeters		$t_1 - t_0$.	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Mittlere spec. Wärme d. Wassers zwischen t_1 u. T.
				zuerst t_0.	zuletzt t_1.			
	grm.	grm.	°	°	°	°	°	
1	99626,6	10059,8	107,70	11,70	20,50	8,797	8,823	1,00184
2	656,0	10035,6	107,90	11,81	20,63	8,818	8,827	1,00440
3	614,4	10187,0	107,79	12,39	21,18	8,792	8,792	1,00527
4	672,6	10057,4	109,38	8,37	17,67	9,298	9,298	1,00476
5	692,7	10038,3	109,25	8,27	17,58	9,309	9,308	1,00837
6	664,8	10064,8	109,25	8,51	17,81	9,298	9,298	1,00687
7	657,6	10075,9	109,25	8,42	17,73	9,314	9,314	1,00659
8	642,3	9995,9	110,80	13,72	22,61	8,893	8,893	1,00540
9	618,3	9999,6	111,51	13,82	22,77	8,952	8,952	1,00489

No des Versuchs	Gewicht d. kalten Wassers im Calorimeter.	Gewicht des heifsen Wassers.	Temperatur des Wassers. T.	Temperatur des Calorimeters		$t_1 - t_0$.	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Mittlere spec. Wärme d. Wassers zwischen $t_1 - T$.
				zuerst t_0.	zuletzt t_1.			
	grm.	grm.	°	°	°	°	°	
10	99583,6	10039,6	113,86	14,07	23,25	9,181	9,181	1,00552
11	640,7	10180,0	116,60	12,45	22,03	9,580	9,571	1,00791
12	638,6	10182,0	116,91	12,37	21,99	9.618	9,608	1,00741
13	635,8	10192,0	118,54	12,31	22,05	9,740	9,740	1,00599
14	626,0	9973,0	120,39	13,81	23,53	9,719	9,748	1,00499
15	568,4	10036,4	120,84	13,93	23,74	9,815	9,834	1,00443
16	628,6	9966,4	121,86	13,78	23,67	9,895	9,895	1,00681
17	628,6	9979,6	128,91	12,85	23,46	10,609	10,630	1,00631
18	658,6	9959,4	130,40	12,74	23,45	10,715	10,758	1,00568
19	631,6	9957,8	137,16	13,12	24,46	11,344	11,355	1,00738
20	635,7	9949,1	137,27	13,13	24,49	11,365	11,365	1,00786
21	641,6	9929,6	138,27	13,11	24,52	11,413	11,423	1,00663
22	650,1	9886,5	153,68	13,79	26,50	12,708	12,714	1,00724
23	642,6	9904,4	154,80	12,96	25,89	12,927	12,927	1,00848
24	635,0	9928,2	155,61	13,00	25,97	12,969	13,005	1,00642
25	652,2	9887,8	156,82	13,16	26,23	13,070	13,079	1,00925
26	626,4	9912,2	158,82	13,17	26,45	13,278	13,279	1,00780
27	662,5	10150,0	159,19	12,84	26,14	13,305	13,320	1,00699
28	643,6	9886,6	160,34	13,18	26,58	13,401	13,401	1,00952
29	742,6	10011,0	160,61	12,71	26,07	13,363	14,371	1,01053
30	686,2	9931,2	172,66	8,73	23,69	14,962	14,983	1,00923
31	689,8	9925,2	172,75	8,93	23,93	14,999	14,999	1,01201
32	696,6	9915,6	172,71	9,04	24,01	14,973	15,973	1,01207
33	676,0	9947,6	172,66	9,12	24,13	15,010	15,010	1,01228
34	786,3	10125,0	179,23	13,00	28,03	15,031	15,031	1,01662
35	774,8	10102,0	183,56	12,86	28,19	15,335	15,335	1,01430
36	784,8	10105,0	186,00	12,96	28,51	15,548	15,549	1,01499
37	687,4	10152,0	186,65	12,96	28,74	15,777	15,756	1,01756
38	646,6	10182,0	186,89	12,99	28,82	15,836	15,835	1,01487
39	710,8	10160,0	187,75	13,58	29,33	15,751	15,751	1,01621
40	713,0	10107,0	190,36	13,46	29,43	15.974	15,984	1,01528

Die Genauigkeit der Methode erkennt man sogleich an der Uebereinstimmung der unter ähnlichen Umständen gefundenen Zahlen.

Die letzte Spalte der Tafel enthält den Werth der mittleren specifischen Wärme des flüssigen Wassers zwischen der Temperatur T des Wassers im Dampfkessel und der Endtemperatur t_1 desselben im Calorimeter, wobei die specifische Wärme, welche das Wasser zwischen der Anfangs-

temperatur t_0 und der Endtemperatur t_1 besitzt, als Einheit genommen ist. Wie man sieht, nimmt die specifische Wärme des Wassers wirklich zu mit der Temperatur, aber die Zunahme ist viel weniger beträchtlich als die, welche ich bei anderen Flüssigkeiten, z. B. beim Terpenthinöl, nachgewiesen habe.

Nimmt man die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 30° C. zu 1000 an, so wird sie zwischen 30° und 110° C. ungefähr 1005, und zwischen 30° und 190° C. beinahe 1015. Die Zunahme ist also schwach, so dafs man sie in den meisten Fällen vernachlässigen kann, besonders wenn das Wasser nicht über 100° erhitzt wird.

Die geringe Veränderung, welche die Wärmecapacität des Wassers mit der Temperatur erleidet, ist ein glücklicher Umstand für die Messung der specifischen Wärme der Körper durch die Mengungsmethode, denn sie gestattet die Annahme, dafs die Wärmecapacität des Wassers im Calorimeter constant bleibe zwischen den immer sehr nahe liegenden Temperaturgränzen, welche bei unseren Versuchen erreicht werden. Diese Hypothese ist nicht mehr zulässig, sobald das Calorimeter eine Flüssigkeit wie Terpenthinöl einschliefst, deren specifische Wärme rasch mit der Temperatur wächst.

Mittelst der vorstehenden Data ist es leicht eine Interpolationsformel zu berechnen, welche angiebt, wie viel Wärme-Einheiten ein bis zur Temperatur T erwärmtes Kilogramm Wasser beim Erkalten auf 0° entläfst, wenn unter *Wärme-Einheit* diejenige Wärme-Menge verstanden wird, die ein Kilogramm Wasser von 0° absorbirt, um sich auf 1° zu erwärmen. Diese Wärmemenge kann dargestellt werden durch die Formel:

$$Q = T + A T^2 + B T^3.$$

Nach den vorstehenden Versuchen werden wir annehmen, dafs zwischen 0° und 100° C. die mittlere specifische

Wärme des Wassers $= 1{,}005$ sey, und zwischen 0° und $200° = 1{,}016$.

Ein Kilogramm Wasser entläfst also beim Herabsinken

von 100° C. auf 0° . . . . 100,5 Wärme-Einheiten
- 200° C. auf 0° . . . . 203,2 do. do.

Mittelst dieser Werthe von Q kann man die Werthe der Constanten berechnen und findet dadurch

$$Q = T + 0{,}00002 \, . \, T^2 + 0{,}0000003 \, . \, T^3.$$

Die Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser bei der Temperatur T absorbirt, um sich um 1° zu erwärmen, wird gegeben seyn durch den Ausdruck:

$$\frac{dQ}{dT} = 1 + 0{,}00004 \, . \, T + 0{,}0000009 \, . \, T^2.$$

Mittelst dieser beiden Formeln habe ich die folgende Tafel berechnet, welche von 10 zu 10 Graden des Luftthermometers angiebt: 1) die Wärmemengen Q, welche ein Kilogramm Wasser beim Hinabsinken von der Temperatur T bis zu 0° entläfst; und 2) die Wärmemengen, welche ein Kilogramm Wasser von $T°$ verschluckt, wenn es in die Temperatur $(T + dT)°$ übergeht.

Subtrahirt man die Wärmemengen Q, welche ein Kilogramm Wasser von $T°$ beim Herabsinken auf 0° entläfst, von den Gesammt-Wärmemengen, welche ein Kilogramm eines bei $T°$ gesättigten Wasserdampfs beim Uebergang in flüssiges Wasser von 0° entläfst [1]), so erhält man die Wärmemengen, welche ein Kilogramm eines bei $T°$ gesättigten Wasserdampfs ausgiebt, um in flüssiges Wasser von der Temperatur $T°$ überzugehen. Diese letzteren Mengen, welche man gewöhnlich *latente Wärmen* des Dampfes nennt, sind in der Spalte (5) der folgenden Tafel enthalten

1) Siehe die Tafel S. 563 des Bandes 78 dieser Annalen. P.

Temperatur des Luftthermometers T.	Wärme-Einheiten, entlassen von 1 Kilogrm. Wasser beim Erkalten von T^0 auf 0^0 Q.	Mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0^0 und T^0.	Spec. Wärme des Wassers von T bis $T+dT$. $\frac{dQ}{dT}$.	Latente Wärme des bei d. Temperatur T gesättigten Dampfs.
0°	0,000		1,0000	606,5
10	10,002	1,0002	1,0005	599,5
20	20,010	1,0005	1,0012	592,6
30	30,026	1,0009	1,0020	585,7
40	40,051	1,0013	1,0030	578,7
50	50,087	1,0017	1,0042	571,6
60	60,137	1,0023	1,0056	564,7
70	70,210	1,0030	1,0072	557,6
80	80,282	1,0035	1,0089	550,6
90	90,381	1,0042	1,0109	543,5
100	100,500	1,0050	1,0130	536,5
110	110,641	1,0058	1,0153	529,4
120	120,806	1,0067	1,0177	522,3
130	130,997	1,0076	1,0204	515,1
140	141,215	1,0087	1,0232	508,0
150	151,462	1,0097	1,0262	500,7
160	161,741	1,0109	1,0294	493,6
170	172,052	1,0121	1,0328	486,2
180	182,398	1,0133	1,0364	479,0
190	192,779	1,0146	1,0401	471,6
200	203,200	1,0160	1,0440	464,3
210	213,660	1,0174	1,0481	456,8
220	224,162	1,0189	1,0524	449,4
230	234,708	1,0204	1,0568	441,9

V. *Ueber den Zusammenhang, in welchem die Stromtheilung und der Nebenstrom der elektrischen Batterie mit einander stehen; von K. W. Knochenhauer.*

Die von mir gegenwärtig begonnene Untersuchung derjenigen elektrischen Ströme, welche bei der Schliefsung eines zum Nebenstrom gespannten Drahtes durch eine Nebenbatterie entstehen, verlangte zuvor die Bestimmung einer Constanten, die mit der Stromtheilung und dem Nebenstrom zusammen hängt. Da jedoch beide Strömungen, unter glei-

chen Verhältnissen beobachtet, einander bisher noch nicht gegenübergestellt worden sind, diese Zusammenstellung aber ein bestimmtes Urtheil über ihren gegenseitigen Zusammenhang vornehmlich gewinnen läfst, so will ich meine vorläufigen Beobachtungen hier für sich besonders mittheilen.

Um den zum Schliefsungsdraht der Batterie parallel ausgespannten Nebendraht für die ganze Reihe der Versuche von jenem in einem gleichen und zwar geringen Abstande (etwa $1\frac{1}{2}$ Linie) zu erhalten, wurden $3\frac{1}{4}$ Zoll breite Glasstreifen in doppelter Lage zu einem unten offenen Rechteck ⊓ auf einander gekittet, und in der Mitte von jeder Seite ein 8′ langer Kupferdraht durch in Spiritus zuvor aufgelösten Schellack befestigt. Dieser Glasrahmen, dessen herabgehende Seitenarme 2′ von einander entfernt sind, stand bei den Versuchen senkrecht auf einem Gestelle. Die beiden Kupferdrähte haben dieselbe Stärke (0,513 Linien Durchmesser), wie der auch in meiner letzten Abhandlung (Ann. Bd. 71, S. 343) gebrauchte, doch sind sie, weil der vorhandene Vorrath des alten nicht ausreichte, aus einem neuen Stücke genommen; von ihnen ist der, welcher als Nebendraht dienen soll, unmittelbar auf dem Glase an seinen Enden mit Näpfchen zur Aufnahme des Quecksilbers versehen, bei dem anderen, der zum Schliefsungsdraht der Batterie gehört, sind die noch über 8′ gelassenen Enden ein wenig rechtwinklig nach vorn gebogen und hier ebenfalls mit Näpfchen verbunden.

Der übrige Theil des Schliefsungsdrahtes bestand aus $7\frac{1}{2}$′ des gewöhnlichen Kupferdrahts (K.), aus dem Funkenmesser und aus dem im Thermometer ausgespannten Platindraht von 16,8 Zoll Länge [1]). Zur Schliefsung des Nebendrahts wandte ich vier verschiedene Zweige an, welche sämmtlich aufser $\frac{1}{2}$ Fufs K. 16,8 Zoll Platindraht (Pl.) enthielten, für welchen das Thermometer substituirt werden konnte, und von denen aufserdem der erste noch 2′ K., der zweite 16,8 Zoll Platin (Pl.), der dritte 4′ K., der vierte 33,6

1) Durch ein Versehen ist in der angeführten Abhandlung diese Drahtlänge zu 15,8 Zoll angegeben.

33,6 Zoll Platin (2 Pl.) umfafste; der Kürze wegen mögen diese Zweige, der Reihe nach, mit *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnet werden.

Hiernach wurde einmal die Batterie so geschlossen, dafs die $7\frac{1}{2}'$ K., der Funkenmesser und die 16,8 Zoll Platindraht den Stamm bildeten, in welchem sich zwei Zweige befanden, der eine die 8' (K.) des Nebendrahtes, der andere abwechselnd *A*, *B*, *C*, oder *D;* das andere Mal gingen die anderen 8' K. des Glasrahmens in den Schliefsungsdraht ein, und die anderen 8' K. (Nebendraht) wurden mit den Zweigen *A*, *B*, *C* oder *D* abwechselnd geschlossen; der erste Fall gab also eine vollständige Stromtheilung, wobei die auf der vorderen Seite des Rahmens ungeschlossenen 8' K., wie bekannt, keine Störung veranlassen, der zweite Fall bot einen wirklichen Nebenstrom dar mit derselben Länge des Schliefsungsbogens wie vorher. Bei den Beobachtungen wurde die Intensität $\frac{q}{s}$ der aus 4 oder 2 Flaschen (s) bestehenden Batterie mittelst des Funkenmessers verändert, und die Erwärmung ϑ im Stamme und ϑ'' in den Zweigen *A*, *B*, *C* oder *D* aufgezeichnet. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Mittelwerthe dieser Versuche.

I. Stromtheilung.

1. Zweig *A*.

$\frac{q}{s}$.	$s=4$				$s=2$				$(a'')^2$.	ΣW.
	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob	ϑ'' ber.		
21,25	7,5	7,1	3,5	3,3	—	—	—	—	0,467	1,53
29,25	13,1	12,8	6,2	6,0	—	—	—	—	0,470	1,60
37,25	19,6	19,0	9,2	8,8	—	—	—	—	0,471	1,70
45,25	26,8	26,9	12,2	12,4	13,5	13,4	6,3	6,2	0,460	1,83
53,25	—	—	15,5	16,0	16,8	17,2	7,9	8,0	0,469	1,98
61,25	—	—	—	—	20,6	20,7	9,5	9,6	0,462	2,15
								Mittel	0,465.	

2. Zweig *B*.

$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob	ϑ'' ber.	$(a'')^2$.	ΣW.
21,25	6,6	5,7	2,9	2,6	—	—	—	—	0,444	1,91
29,25	11,2	10,4	5,1	4,7	—	—	—	—	0,455	1,98
37,25	16,4	16,0	7,5	7,2	—	—	—	—	0,457	2,08
45,25	22,7	22,2	10,2	10,0	11,6	11,2	5,2	5,0	0,450	2,21
53,25	—	—	12,7	13,0	14,6	14,4	6,7	6,5	0,457	2,36
61,25	—	—	—	—	17.5	17,6	8,0	8,0	0,455	2,53
								Mittel	0,452.	

3. Zweig *C*.

$\frac{q}{s}$.	$s=4$				$s=2$				$(a'')^2$	ΣW.
	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.		
21,25	8,0	7,5	2,8	2,7	—	—	—	—	0,346	1,45
29,25	14,0	13,6	5,0	4,8	—	—	—	—	0,359	1,52
37,25	20,8	20,6	7,4	7,4	—	—	—	—	0,357	1,62
45,25	28,0	28,1	10,2	10,1	14,1	14,0	5,0	5,0	0,358	1,75
53,25	—	—	12,5	12,7	17,6	17,9	6,4	6,4	0,365	1,90
61,25	—	—	—	—	21,4	21,5	7,7	7,7	0,360	2,07
								Mittel	0,358	

4. Zweig *D*.

$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(a'')^2$	ΣW.
21,25	6,4	5,4	—	—	—	—	—	—	—	2,03
29,25	10,9	9,9	3,6	3,4	—	—	—	—	0,325	2,10
37,25	16,0	15,2	5,3	5,2	—	—	—	—	0,333	2,20
45,25	22,3	21,1	7,4	7,3	11,2	10,6	3,8	3,6	0,337	2,33
53,25	—	—	9,1	9,4	14,0	13,8	4,8	4,7	0,345	2,48
61,25	—	—	—	—	16,7	16,9	5,9	5,8	0,353	2,65
								Mittel	0,338.	

II. Nebenstrom.

1. Zweig *A*.

$\frac{q}{s}$.	$s=4$				$s=2$				$(na'')^2$	ΣW.
	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ eob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.		
21,25	8,2	7,7	—	—	—	—	—	—	—	1,41
29,25	14,3	13,9	3,2	3,1	—	—	—	—	0,222	1,48
37,25	21,1	21,1	4,8	4,7	—	—	—	—	0,228	1,58
45,25	—	—	6,4	6,5	14,2	14,3	3,3	3,2	0,231	1,71
53,25	—	—	8,3	8,2	17,7	18,3	4,0	4,1	0,224	1,86
61,25	—	—	—	—	21,6	21,9	4,8	4,9	0,222	2,03
								Mittel	0,226.	

2. Zweig *B*.

$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(na'')^2$	ΣW.
21,25	7,5	6,8	—	—	—	—	—	—	—	1,58
29,25	13,3	12,5	2,7	2,7	—	—	—	—	0,207	1,65
37,25	19,5	19,0	4,2	4,2	—	—	—	—	0,215	1,75
45,25	26,8	26,2	5,7	5,7	13,2	13,1	2,9	2,9	0,219	1,88
53,25	—	—	7,3	7,3	16,6	16,7	3,6	3,7	0,217	2,03
61,25	—	—	—	—	19,9	20,2	4,4	4,4	0,221	2,20
								Mittel	0,216.	

3. Zweig *C*.

$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(na'')^2$	ΣW.
21,25	8,8	8,0	—	—	—	—	—	—	—	1,38
29,25	14,7	14,3	2,6	2,5	—	—	—	—	0,174	1,45
37,25	22,0	21,6	3,8	3,7	—	—	—	—	0,173	1,55
45,25	—	—	5,4	5,1	14,9	14,7	2,6	2,5	0,174	1,68
53,25	—	—	6,6	6,4	18,4	18,4	3,2	3,2	0,171	1,83
61,25	—	—	—	—	22,2	22,3	3,9	3,9	0,174	2,00
								Mittel	0,173.	

4. Zweig D.

$\frac{q}{s}$.	$s=4$				$s=2$				$(na'')^2$	ΣW.
	beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.		
21,25	7,5	6,6	—	—	—	—	—	—	—	1,65
29,25	13,0	12,0	—	—	—	—	—	—	—	1,72
37,25	19,4	18,3	3,2	3,0	—	—	—	—	0,162	1,82
45,25	26,5	25,2	4,1	4,2	12,9	12,6	2,2	2,1	0,166	1,95
53,25	—	—	5,3	5,4	16,2	16,2	2,7	2,7	0,166	2,10
61,25	—	—	—	—	19,5	19,6	3,2	3,2	0,166	2,27
								Mittel	0,165.	

Aus den vorstehenden Versuchen folgt zunächst, dafs bei den Zweigen A und B, ebenso bei C und D die Verhältnifszahlen[1]) von ϑ'' zu ϑ, die in den Tabellen bei der Stromtheilung mit $(a'')^2$ und bei dem Nebenstrom mit $(na'')^2$ bezeichnet sind, ziemlich nahe mit einander übereinstimmen, und dafs, wenn man bei den sich entsprechenden Zweigen $(na'')^2$ mit $(a'')^2$ dividirt, n^2 eine constante Gröfse ist, deren Mittelwerth sich auf $n^2=0{,}482$ oder $n=0{,}694$ stellt. Den Widerstand des Stammes $=1$ gesetzt, sind nach der citirten Abhandlung die Widerstände von $A=0{,}92$, von $B=1{,}80$, von $C=0{,}94$, von $D=2{,}70$, indem von 8' K. $=0{,}09$ und von Pl. $=0{,}90$ ist; somit ergiebt sich unmittelbar, dafs, wenn man bei der Stromtheilung das galvanische Gesetz von der Vertheilung nach den Widerständen beibehalten will, und die durchaus abweichenden Resultate, welche die Beobachtungen geben, aus Nebenströmen herzuleiten gedenkt, welche auf dem Drahte selbst erregt werden, den der elektrische Strom durchläuft, man für die Stärke des wirklichen Nebenstroms ein anderes Princip aufstellen mufs, das jedenfalls den 16,8 Zoll Platin und den 2' K. nahe dieselbe Bedeutung zuerkennt, oder beide als nahe aequivalente Werthe ansieht. Die Schwierigkeit also, die man bei der Stromtheilung vermeiden will, ist nun bei den wirklichen Nebenströmen vorhanden, und man gewinnt nichts anderes als zwei Principe, aus denen man einander nahe stehende Thatsachen herleitet.

1) Diese Verhältnifszahlen wurden mit den auf zwei Decimalen ursprünglich notirten Werthen von ϑ und ϑ'' berechnet.

Zur Berechnung der Beobachtungen gehen wir ferner, wie überall, von den Formeln $\vartheta = \alpha\left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s}{\Sigma W}$ und $\vartheta'' = \alpha\left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s.(a'')^2}{\Sigma W}$ oder bei dem Nebenstrom $\vartheta'' = \alpha\left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s\,(n a'')^2}{\Sigma W}$ aus, in denen ΣW den gesammten Widerstand bezeichnet. Nach den galvanischen Gesetzen ist, wenn der Hauptstrom $=1$ auf einem Drahte vom Widerstande $= W$ sich aufserdem in die partiellen Ströme a', a'', a'''...., über Drähte von den Widerständen w', w'', w'''.... spaltet, $\Sigma W = W + (a')^2 w' + (a'')^2 w'' + (a''')^2 w''' + \ldots$; die elektrischen Ströme weichen hierin von jenen nicht ab, nur müssen wir bei den Nebenströmen für a', a''... na''... substituiren, und den Widerstand des Stammes wegen der Luft zwischen den Kugeln des Funkenmessers $= W + 0{,}0019\left(\frac{q}{s}\right)^2$ setzen. Ich habe bei der Berechnung die beobachteten Werthe von $(a'')^2$ und $(na'')^2$, wie das Folgende zeigen wird, ziemlich genau so beibehalten, wie sie die Beobachtungen geben, und den Strom a', welcher durch die 8' K. geht, der bei den Nebenströmen jedoch $= na''$ ist, aus der Gleichung $a' + a'' = 1$ hergeleitet. Den Widerstand w' der 8' K. habe ich zu 0,10 angenommen, wie ihn die directen Beobachtungen bestimmen. Da nach der schon eben citirten Abhandlung die Constante α bereits bekannt war, nämlich $= 0{,}060$, so konnten die Formeln ohne Weiteres benutzt werden. Nach den Tabellen sind zwischen Beobachtung und Rechnung noch kleine Differenzen vorhanden, die, weil sie sich gleichmäfsig bei der Stromtheilung und dem Nebenstrom wiederholen, nicht allein unter die Beobachtungsfehler fallen, sondern auch mit den immer etwas, namentlich durch den Wechsel der Temperatur, veränderten Verhältnissen zusammenhängen, und denen durchgehends feste Annahmen für α, $\frac{q}{s}$ und ΣW nicht scharf genug entsprechen; sie sind jedoch nicht der Art, dafs sie die Gültigkeit der Formeln irgendwie verdächtigten. Durch die Berechnung erklärt sich nun die Verzögerung des Haupt-

stroms durch den Nebenstrom ganz einfach durch den vermehrten Widerstand, gerade wie bei der Stromtheilung, und es erscheint somit überflüssig, diesem Nebenstrom noch eine besondere Eigenthümlichkeit beizulegen, um dadurch auf eine besondere Weise die Verzögerung des Hauptstromes zu begründen.

Zeigt das Vorstehende schon hinreichend, dafs man mit den für den galvanischen Strom geltenden Gesetzen bei der elektrischen Stromtheilung nicht durchkommt, so läfst sich auch noch durch Rechnung nachweisen, dafs ein elektrischer Strom auf seinem eignen Drahte keinen Nebenstrom erregt, dafs also die auf dieser Hypothese beruhende Erklärung fortfällt. Es ist nämlich durch Versuche erwiesen, dafs auch der Nebenstrom auf einem ihm genäherten Drahte, sobald dieser geschlossen ist, wieder einen Nebenstrom erregt; da er hiernach Nebenstrom-erregende Kraft besitzt, so mufs er consequenter Weise, falls Nebenströme auf den Drähten selbst entstehen, auch auf seinem geschlossenen Drahte einen ihn selbst hemmenden Nebenstrom veranlassen. Es werde also der unseren gespannten Nebendraht von 8′ K. schliefsende Draht ebenfalls aus Kupfer genommen und sey mit jenem von gleichem Querschnitt, so ist nach den obigen Versuchen die Stärke des wirklich hervorkommenden Nebenstroms $=na''$ oder im Thermometer $=(na'')^2$. Diese Stromstärke wäre jetzt die Differenz zwischen dem ursprünglich durch den Schliefsungsdraht der Batterie erregten Nebenstrom $=ma''$, wo m gröfser ist als n, und dem wieder von diesem erregten Nebenstrom $=pna''$ oder, wenn anders nicht der wirklich entstehende, sondern, was kaum angeht, der intendirte Strom einen neuen Nebenstrom hervorruft, $=pma''$, wo p die Nebenstrom-erregende Kraft des elektrischen Stroms auf seinen eigenen Drahte und zwar hier auf dem Kupferdraht bezeichnet. Ein neues a'' kommt als Factor nicht hinzu, weil, wenn der ganze Draht erregt, $a''=1$ ist. Wir haben also im ersten Falle $na''=ma''-pna''$ oder $m=n(1+p)$, im anderen $na''=ma''-pma''$ oder $m=\frac{n}{1-p}$, und hieraus, weil m

nicht gröfser als 1 seyn kann und $n = 0{,}694$ ist, im ersten Falle p kleiner als 0,44, im anderen kleiner als 0,31. Mit diesem Werthe von p erklären sich aber nicht die beobachteten Stromtheilungen; denn beim Zweige B z. B. ist der Widerstand von 8′ K. $= 0{,}10$, von Zweig $B = 1{,}80$, somit geht nach den galvanischen Gesetzen durch die 8′ K. ein Strom $= \frac{18}{19}$; dieser giebt nach dem zweiten Falle, der hier zur Anwendung kommt, einen Nebenstrom $= \frac{18}{19} . p . a''$ $= \frac{18}{19} . 0{,}31 . \sqrt{0{,}452} = 0{,}197$; dazu in B den ursprünglichen Strom $\frac{1}{19}$ gesetzt, der des Platins wegen keinen neuen Strom erregen möge, folgt in B 0,208 oder im Thermometer $(0{,}208)^2$ $= 0{,}043$, wofür 0,452 beobachtet worden ist. Wenn demnach ein Nebenstrom auf demselben Drahte zur Erklärung der Stromtheilung nicht zureicht, so widerspricht es sich offenbar, erst einen solchen Nebenstrom anzunehmen und dann abermals nach einer neuen Hypothese zu suchen, um die Beobachtungen vollständig zu erklären.

Ich für meinen Theil vermag auch nach den neu angestellten Beobachtungen mich nicht von dem zu trennen, was die Versuche selbst angeben. Nach ihnen findet man bei einem Schliefsungsdrahte von der gebrauchten Länge zwischen den Enden von 2′ K. und 16,8 Zoll Platin dieselbe Spannungsdifferenz und ich nenne daher diese Längen aequivalente; die Spannung aber bietet eine hinreichende Kraft dar, um von ihr die Stromtheilung abzuleiten, demnach berechne ich diese nach dem umgekehrten Verhältnifs der aequivalenten Längen der Zweige. Bezieht man die Längen sämmtlich auf den gewöhnlichen Kupferdraht, so werden nach den vorstehenden Beobachtungen Pl. $= 2{,}'18$ K. und die auf dem Rahmen ausgespannten $8' = 10{,}'0$ K. Dafs der letztere Draht von seiner natürlichen Länge abweicht, kann darin liegen, dafs er aus einem anderen Stücke genommen ist; wahrscheinlicher ist es mir jedoch, dafs der Ueberzug mit Schellack sein Spannungsverhältnifs geändert hat. Bei den neuen Versuchen mit der Nebenbatterie werde ich hier-

auf näher eingehen müssen, deshalb habe ich für jetzt keine weiteren Beobachtungen zur Entscheidung der Frage angestellt. Mit den angegebenen Werthen findet man für die Zweige *A*, *B*, *C* und *D* $(a'')^2 = 0{,}464$, 0,453, 0,359 und 0,344, nahe übereinstimmend mit den Beobachtungen. Die weitere Berechnung ist schon oben erläutert. Ist nun ferner einem Theile des Schliefsungsdrahtes ein anderer Draht (Nebendraht) genähert, so erregt der Hauptstrom auf diesem nach den Gesetzen des Wirkungskreises eine Stromspannung $= n$, in entgegengesetzter Richtung als der Hauptstrom fliefst. Da der Nebendraht geschlossen ist, so verläuft diese rückwärts auf beiden Zweigen, sich nach den aequivalenten Längen vertheilend; somit geht durch den schliefsenden Zweig ein Strom gleichgerichtet dem Hauptstrom $= na''$, durch den Nebendraht ein Strom in eben dieser Richtung $= na''$ und es bleibt in diesem ein umgekehrter Strom $= n - na' = na''$ oder im Thermometer in beiden Zweigen ein Strom $= (na'')^2$. Hieraus erklärt sich ganz einfach, warum der Nebenstrom mit der Stromtheilung im Allgemeinen übereinkommt. Setzt man $n^2 = 0{,}482$, so ist für *A*, *B*, *C* und *D* $(na'')^2 = 0{,}224$, 0,218, 0,173, 0,166 mit welchen Zahlen die in den Tabellen enthaltene Berechnung geführt ist.

Wenn übrigens irgend welche Versuche die Geltung der aequivalenten Längen bei den elektrischen Strömen darthun können, so sind es unstreitig die mit der Nebenbatterie. Denn sollten die bisher aus diesem Gebiete von mir mitgetheilten Thatsachen noch dadurch für andere complicirt erscheinen, weil man annehmen könnte, dafs die Ladung der Hauptbatterie unmittelbar in die Nebenbatterie einströme, so werden die neuen Versuche mit dem Nebendrahte eine solche Erklärung ausschliefsen. Ich will hier nur vorläufig einige von diesen ohne alle weitere Discussion mittheilen. Die Hauptbatterie, welche die Ladung empfängt, besteht aus zwei Flaschen No. 3 und 4; ihren Schliefsungsdraht bilden 7' K., der Funkenmesser, 16,8 Zoll Platindraht und die vordere 8' K. auf dem gläsernen Rahmen; die an-

deren 8' K. auf demselben Rahmen (Nebendraht) sind so geschlossen, dafs von dem einen Ende 1' K. zur Aufsenseite der isolirten Nebenbatterie aus den Flaschen No. 1 und 2 führt, und von dem anderen Ende aufser $4\frac{1}{2}$' K. und Pl. entweder noch 2' K. oder Pl. zur Innenseite der Batterie gehen. Bei dieser Länge *N* des Schliefsungsdrahtes der Nebenbatterie ist nämlich die Störung in demselben ein Maximum und wird mit Verlängerung oder Verkürzung kleiner. Das Thermometer mit seinen 16,8 Zoll Platindraht wird für Pl. in die Schliefsungsdrähte der Haupt- oder Nebenbatterie zur Messung der Erwärmungen *h* und *n* gebracht. Um nebenbei eine Vergleichung mit meinen früheren Beobachtungen zu bieten, wurde auch die Hauptbatterie gleichfalls durch den Nebendraht geschlossen (die vorderen 8' K. bleiben hierbei ungeschlossen), so dafs dieser Draht *M* beiden Batterien gemeinsam ward, wogegen im vorigen Falle *M* getrennt blieb. Die Beobachtungen geben:

	1. *M* getrennt.					2. *M* gemeinsam.			
	$\frac{q}{s}$.	*h*.	*n*.	$\frac{n}{h}$.		$\frac{q}{s}$.	*h*.	*n*.	$\frac{n}{h}$.
$N=$ 7',5 K.+Pl.	37,25	6,8	5,5	0,808	$N=$ 7',5 K.+Pl.	37,25	6,6	6,0	0,907
	45,25	9,5	7,7	0,816		45,25	9,1	8,5	0,932
	53,25	12,0	9,9	0,822		53,25	11,6	10,9	0,935
			Mittel	0,815.				Mittel	0,925.
$N=$ 5',5 K.+2 Pl.	37,25	6,1	4,1	0,670	$N=$ 5',5 K.+2 Pl.	37,25	5,5	4,6	0,830
	45,25	8,3	5,7	0,684		45,25	7,6	6,4	0,842
	53,25	10,7	7,4	0,685		53,25	9,6	8,4	0,870
			Mittel	0,680.				Mittel	0,847.

Wenn ferner die Hauptbatterie aus 1 Flasche besteht und in ihren Schliefsungsdraht gegen vorher noch 12' K. eingefügt werden, so liegt bei derselben Nebenbatterie von 2 Flaschen das Maximum für $\frac{n}{h}$ bei $N=5',5$ K.+Pl. oder 3',5 K.+2 Pl. Je nachdem nun Flasche No. 4 oder Flasche No. 3 die Hauptbatterie bildet, erhält man folgende Resultate:

I. Hauptbatterie: Flasche No. 4.

1. *M* getrennt.

	$\frac{q}{s}$.	h.	n.	$\frac{n}{h}$.
$N =$ 5',5 K. + Pl.	53,25	5,2	6,5	1,238
	61,25	6,3	7,7	1,220
	69,25	7,7	9,1	1,170
			Mittel	1,210.
$N =$ 3',5 K. + 2 Pl.	53,25	4,9	4,3	0,902
	61,25	5,9	5,3	0,905
	69,25	7,0	6,2	0,898
			Mittel	0,902.

2. *M* gemeinsam.

	$\frac{q}{s}$.	h.	n.	$\frac{n}{h}$.
$N =$ 5',5 K. + Pl.	53,25	4,8	7,4	1,538
	61,25	6,0	9,1	1,522
	69,25	7,1	10,5	1,479
			Mittel	1,513.
$N =$ 3',5 K. + 2 Pl.	53,25	3,9	5,2	1,293
	61,25	4,9	6,2	1,280
	69,25	5,8	7,3	1,253
			Mittel	1,275.

II. Hauptbatterie: Flasche No. 3.

1. *M* getrennt.

	$\frac{q}{s}$.	h.	n	$\frac{n}{h}$.
$N =$ 5',5 K. + Pl.	53,25	4,0	5,8	1,452
	61,25	5,0	7,1	1,412
	69,25	5,9	8,3	1,382
			Mittel	1,412.
$N -$ 3',5 K. + 2 Pl.	53,25	3,5	3,9	1,126
	61,25	4,4	4,9	1,098
	69,25	5,3	5,9	1,117
			Mittel	1,114.

2. *M* gemeinsam.

	$\frac{q}{s}$.	h.	n.	$\frac{n}{h}$.
$N =$ 5',5 K. + Pl.	53,25	3,7	6,5	1,733
	61,25	4,6	7,9	1,704
	69,25	5,6	9,5	1,690
			Mittel	1,709.
$N =$ 3',5 K. + 2 Pl.	53,25	3,1	4,7	1,533
	61,25	3,9	5,7	1,486
	69,25	4,5	6,7	1,489
			Mittel	1,503.

Wenngleich bei diesen Beobachtungen es hauptsächlich merkwürdig ist, wie bei getrennten *M* die Nebenbatterie, deren Schliefsungsdraht doch ganz von dem der Hauptbatterie gesondert ist, sich so stark ladet und nach den Gesetzen des Widerstandes den Hauptstrom so bedeutend hemmt, (bei Hauptbatterie: Flasche No. 3 und $N = 3',5$ K. + 2 Pl. steigt z. B. durch die Nebenbatterie der Widerstand von 1,25 auf 3,39 mit Ausschlufs des Widerstandes im Funkenmesser), so will ich doch hier nur in Berücksichtigung der vorliegenden Untersuchung auf den Umstand aufmerksam machen, dafs das Maximum für $\frac{n}{h}$ bei einer bestimmten Länge von *N* liegt, und zwar im ersten Falle, wo Hauptbatterie und Nebenbatterie aus gleich vielen Flaschen bestehen, bei gleich langem Schliefsungsdrahte beider

Batterien, im anderen Falle, wo die Nebenbatterie doppelt so viele Flaschen enthält als die Hauptbatterie, ist der Schliefsungsdraht der letzteren doppelt so lang als der der erstern. Die Widerstände der Drähte sind hier für den Ort des Maximums ohne alle Bedeutung, nur die aequivalenten Längen geben den Ausschlag. Noch mache ich auf den Unterschied aufmerksam, der bei den letzten Reihen durch Flasche No. 4 und No. 3 herbeigeführt wird und in der ungleichen Ladungsflüssigkeit dieser beiden Flaschen begründet ist. Diese vielleicht kaum ganz zu vermeidende Ungleichheit macht die Versuche, sollen sie umfassend seyn, ungemein langwierig, und gerade deshalb wünschte ich wohl, dafs auch Andere sich mit dieser Art von Versuchen beschäftigen möchten, die, wie ich wenigstens glaube, für die nähere Kenntnifs der Elektricität nicht unwichtig seyn werden, die aber ein Einzelner allein gründlich durchzuführen schwerlich im Stande ist.

Wenn nach der gegebenen Erklärung die elektrische Stromtheilung unter ganz anderen Gesetzen steht als die galvanische, so bleibt mir noch der Nachweis übrig, wie dessen ungeachtet die einen in die anderen übergehen. Dieser Uebergang findet statt, wenn man durch Verlängerung des Schliefsungsdrahtes die Spannung nach und nach vermindert, indem dann die dünnen und gröfseren Widerstand darbietenden Drähte nach und nach eine gröfsere aequivalente Länge erlangen. Hierzu wurden in den Schliefsungsdraht noch $10\frac{1}{2}'$ K. der neuen Sorte eingeschoben und die Versuche, wie vorher, wiederholt. Der Kürze wegen habe ich unter die drei Beobachtungen bei $s=4$ die drei anderen bei $s=2$ unmittelbar gesetzt. Die Berechnung von ΣW und der Werth der Constante α ist wie oben, die Werthe von $(a'')^2$ dagegen wurden der Reihe nach $=0{,}452$, $0{,}432$, $0{,}352$, $0{,}317$ und bei den Nebenströmen $(na'')^2$ $=0{,}214$, $0{,}204$, $0{,}166$, $0{,}150$ angenommen, wobei n^2 $=0{,}74$ oder $n=0{,}688$ etwas kleiner als vorher ist. Diesen Zahlen entspricht unter sonst gleichen Annahmen wie vorher eine aequivalente Länge von Pl. $=2',36$ K., was eine schon

merkliche Vergröfserung liefert. Vermuthen läfst sich hiernach, dafs wenn endlich wie beim galvanischen Strome die freie Spannung fast gänzlich zurücktritt, die aequivalenten Längen den Widerständen der Drähte proportional seyn werden, womit die elektrischen Differenzen in die galvanischen übergehen. Die Beobachtungen selbst sind folgende:

I. Stromtheilung.

	1. Zweig A.						2. Zweig B.					
$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(a'')^2$.	ΣW.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(a'')^2$.	ΣW.
29,25	12,4	11,9	5,6	5,4	0,449	1,72	10,5	9,9	4,5	4,3	0,432	2,08
37,25	18,3	18,4	8,1	8,3	0,444	1,82	15,7	15,3	6,8	6,6	0,434	2,18
45,25	24,9	25,2	11,1	11,4	0,444	1,95	21,4	21,3	9,0	9,4	0,421	2,31
45,25	13,0	12,6	6,0	5,7	0,462	1,95	11,2	10,6	4,9	•4,7	0,436	2,31
53,25	16,2	16,2	7,3	7,3	0,452	2,10	14,2	13,8	6,2	6,0	0,442	2,46
61,25	19,6	19,6	8,9	8,9	0,455	2,27	17,0	16,9	7,4	7,3	0,444	2,63
				Mittel	0,451.					Mittel	0,435.	

	3. Zweig C.						4. Zweig D.					
$\frac{q}{s}$.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(a'')^2$.	ΣW.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(a'')^2$.	ΣW.
29,25	12,9	12,5	4,6	4,4	0,345	1,64	10,5	9,5	3,2	3,0	0,310	2,16
37,25	18,7	19,1	6.8	6,7	0,360	1,74	15,6	14,7	4,9	4,7	0,315	2,26
45,25	25,7	26,3	9,1	9,2	0,355	1,87	21,0	20,6	6,6	6,5	0,315	2,39
45,25	13,1	13,1	4,7	4,6	0,354	1,87	10,8	10,3	3,4	3,3	0,315	2,39
53,25	16,8	16,8	6,0	5,9	0,358	2,02	13.9	13,9	4,3	4,2	0,311	2,54
61,25	20,2	20,3	6,9	7,2	0,344	2,19	16,8	16,8	5,6	5,2	0,335	2,71
				Mittel	0,353.					Mittel	0,317.	

II. Nebenstrom.

	1. Zweig A.						2. Zweig B.					
$\frac{q}{s}$.	ϑ beob	ϑ ber.	ϑ'' beob	ϑ'' ber.	$(na'')^2$.	ΣW.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(na'')^2$.	ΣW.
29,25	13,0	12,8	2,9	2,7	0,221	1,61	12,2	11,5	2,5	2,4	0,206	1,78
37,25	19,4	19,5	4,2	4,2	0,218	1,71	18,2	17,7	3,7	3,6	0,208	1,88
45,25	26,4	26,7	5,5	5,7	0,208	1,84	24,5	24,4	5,1	5,0	0,208	2,01
45,25	13,7	13,4	3,0	2,9	0,218	1,84	12,7	12,2	2,6	2,5	0,204	2,01
53,25	17,2	17,2	3,8	3,7	0,221	1,99	16,0	15,8	3,3	3,2	0,200	2,16
61,25	20,6	20,5	4,5	4,4	0,220	2,16	19,2	19,1	4,0	3,9	0,209	2,33
				Mittel	0,218.					Mittel	0,206.	

$\frac{q}{s}$.	3. Zweig *C.* ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(na'')^2$.	ΣW.	4. Zweig *D.* ϑ beob	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(na'')^2$.	ΣW.
29,25	13,5	13,2	2,2	2,2	0,165	1,56	12,0	11,4	1,7	1,7	0,146	
35,25	20,1	20,1	3,4	3,3	0,160	1,66	18,0	17,5	2,7	2,6	0,149	
45,25	27,0	27,5	4,5	4,6	0,165	1,79	24,5	24,1	3,5	3,6	0,143	
45,25	14,2	13,5	2,3	2,3	0,167	1,79	12,7	12,0	0,8	1,8	0,144	
53,25	17,6	17,6	2,8	2,9	0,167	1,94	16,0	15,5	2,3	2,3	0,147	
61,25	21,0	21,1	3,5	3,5	0,166	2,11	19,3	18,9	2,9	2,8	0,153	
				Mittel	0,165.					Mittel	0,147.	

Noch füge ich folgende Beobachtung hinzu, wo der Hauptstrom mit dem Nebenstrome zusammenwirkt.

$\frac{q}{s}$.	1. Zweig *A.* ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(1+n)^2(a'')^2$.	ΣW	2. Zweig *B.* ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(1+n)^2(a'')^2$.	ΣW.
45,25	9,6	9,5	11,2	11,0	1,170	2,58	7,4	7,0	8,1	7,7	1,094	3,50
53,25	12,4	12,5	14,2	14,4	1,152	2,75	9,4	9,3	10,3	10,3	1,100	3,65
61,25	14,9	15,3	17,1	17,7	1,143	2,92	11,5	11,6	12,7	12,8	1,109	3,82
				Mittel	1,155.					Mittel	1,101.	

$\frac{q}{s}$.	3. Zweig *C.* ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob.	ϑ'' ber.	$(1+n)^2(a'')^2$.	ΣW.	4. Zweig *D.* ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ'' beob	ϑ'' ber.	$(1+n)^2(a'')^2$.	ΣW.
45,25	10,7	10,4	9,6	9,3	0,890	2,36	7,0	6,6	5,7	5,4	0,810	3,70
53,25	13,4	13,5	12,0	12,1	0,893	2,53	9,2	8,8	7,4	7,1	0,798	3,85
61,25	16,1	16,6	14,5	14,9	0,901	2,70	11,2	11,1	9,1	8,9	0,810	4,02
				Mittel	0,895.					Mittel	0,806.	

Die Batterie bestand hier aus zwei Flaschen; der Strom ging erst durch die vorderen 8' K. des Rahmens, dann durch $2\frac{1}{2}$ K. der neuen Sorte in die hinteren 8' K. des Rahmens, spaltete sich hier so, dafs seine Richtung in beiden 8' K. dieselbe war, und ging nun erst auf dem gewöhnlichen unverlängerten Draht zur Aufsenseite der Batterie zurück; als Stromtheilung genommen, war also auch hier der Stamm wie zuletzt um $10\frac{1}{2}'$ K. verlängert. Zugleich entsteht ein Nebenstrom, deshalb sind die Ströme in A, B, C und $D = (a'' + n\,a'')^2 = (1+n)^2\,(a'')^2$, worin $(a'')^2$ die zuletzt beobachteten Werthe erhält. Im Uebrigen ist die Berechnung ohne Schwierigkeiten, indem man $(1+n)^2 = 2{,}546$ und hiermit $(1+n)^2\,(a'')^2 = 1{,}155$, $1{,}100$, $0{,}896$ und $0{,}807$ hat. Aus $(1+n)^2 = 2{,}546$ folgt $n = 0{,}596$, also ist bei dieser Zusammensetzung des Schliefsungsdrahtes seine Nebenstromerregende Kraft bedeutend vermindert. Für die Richtung des Nebenstroms ist dieser Versuch entscheidend.

VI. *Zweite Notiz über neue sonderbare Anwendungen des Verweilens der Eindrücke auf die Netzhaut; von Hrn.* **Plateau.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus *T. XVI* des *Bullet. de l'acad. de Bruxelles.* — Die erste Notiz findet sich bereits in dies. Ann. Bd. 78, S. 563).

Als ich unter dem Namen *Anorthoskop* ein Instrument beschrieb [1]) zu dem Behufe, mittelst zweier rasch vor einander rotirenden Scheiben, von denen die hintere transparent und mit entstellten Figuren bemalt ist, während die vordere, opake, eine kleine Anzahl schmaler Spalten besitzt, eine eigenthümliche Gattung von Anamorphosen hervorzubringen, hatte ich über das Verhältnifs der beiden

1) *Bulletin de l'acad.* (*Année* 1836) *T. III. p.* 7. (Vergl. dies. Ann. Bd. 37, S. 464.)

Geschwindigkeiten, über die Richtung derselben und über die Gestalt der Spalten nichts Genaues angegeben. Bei dem Instrument, wie es nach meinen Angaben für das Publicum construirt wurde, verhielt sich die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe zu der der opaken wie 4 zu 1, und diese Geschwindigkeiten waren von entgegengesetzter Richtung; die Spalten endlich waren gerade und gingen vom Mittelpunkte zum Umfang der Scheibe.

Mit diesen Elementen ist, wie das erwähnte Instrument es zeigt, die verzerrte Figur eine einzige; sie ist winkelförmig ausgebreitet, und giebt zu fünf regelmäfsigen, symmetrisch um den Mittelpunkt gelagerten Figureu Anlafs, allein man begreift, dafs andere Einrichtungen auch andere Resultate liefern werden. Da nun bisher Niemand, meines Wissens, diese Einrichtungen geändert hat, und man, durch theilweise Abänderung derselben, in gewissen Fällen zu sonderbaren Resultaten gelangt, so will ich den Gegenstand etwas umständlich untersuchen.

Zur Vereinfachung der Betrachtungen will ich voraussetzen, die Spalten seyen äufserst schmal, so dafs man sie als blofse Linien ansehen kann. Dann erinnere ich daran, dafs die regelmäfsige Figur, welche durch die gleichzeitige Bewegung beider Scheiben erhalten wird, aus der Gesammtheit der Eindrücke besteht, welche die veschiedenen Punkte der verzerrten Figur, gesehen durch eine selbe Spalte in den successiven Lage dieser, im Auge hinterlassen. Betrachtet man nun die Spalte in einer dieser Lagen insbesondere, so werden alle Punkte der Figur, welche ihr für diesen Augenblick in Bezug auf das Auge entsprechen, gleichzeitig wahrgenommen und sie gehören folglich, mit ihren relativen Lagen, zu der regelmäfsigen Figur d. h. sie befinden sich in dieser, identisch in derselben Weise auf einer Linie von gleicher Gestalt wie die Spalte geordnet. Umgekehrt also, wenn man die regelmäfsige Figur, welche man mittelst des Apparates hervorbringen will, auf Papier gezeichnet hat und man zieht auf dieser Figur eine Linie, welche die Spalte in einer ihrer Lagen vorstellt, so wer-

den alle Punkte, in denen diese Linie die Figur schneidet, identisch in derselben Weise auf einer ähnlichen Linie in der verzerrten Figur gelagert seyn müssen. Dasselbe gilt von irgend einer Anzahl ähnlicher Linien, die durch die regelmäfsige Figur gezogen sind und eben so viele successive Lagen der Spalten vorstellen. Die Reihen der Punkte, die sich respective auf diesen Linien befinden, haben also alle ihre correspondirende identische auf der Zeichnung der entstellten Figur; allein diese letzteren nehmen unter einander nicht dieselben relativen Lagen wie auf der ersteren ein und darin besteht die Verzerrung.

Um die Ideen zu fixiren und Weitläufigkeit zu vermeiden, will ich in dem Folgenden stets voraussetzen, dafs die Spalten geradlinig sind und in Richtung der Radien der Scheibe liegen. Diefs gesetzt, wollen wir folgweise die Fälle studiren, wo die beiden Scheiben sich im entgegengesetzten Sinne drehen, und wo es im gleichen geschieht.

I. Geschwindigkeiten im entgegengesetzten Sinn.

Betrachten wir nun eine Spalte in einer ihrer Lagen, der Einfachheit wegen, in einer verticalen, und nennen r den Radius der transparenten Scheibe, welche in diesem Moment durch die Spalte gesehen wird. Der Eindruck, welchen die nach diesem Radius r geordneten Punkte der verzerrten Figur auf der Netzhaut hinterlassen, gehört zur regelmäfsigen Figur. Betrachten wir hierauf die Spalte in einer folgenden Lage, welche mit der ersteren irgend einen Winkel α macht. In dieser neuen Lage wird ein anderer Radius r' der transparenten Scheibe sich hinter der Scheibe befinden, und der Eindruck auf das Auge, den die auf diesen zweiten Radius liegenden Punkte der verzerrten Figur machen, gehört auch zur regelmäfsigen Figur. In dieser Figur fassen also die beiden Reihen von Punkten den Winkel α zwischen sich. Allein während die Spalte, die Verticale verlassend, bis zum Zusammentreffen mit dem Radius r' diesen Winkel beschrieben hat, hat auch der Radius r die Verticale verlassen und im entgegengesetzten

Sinn einen anderen Winkel beschrieben, den wir β nennen wollen. Daraus folgt, dafs im Augenblick, wo die Spalte sich, in einem Winkel-Abstande α von der Verticalen, vor dem Radius r' befindet, der Radius r auf der anderen Seite um den Winkel β von derselben Verticalen entfernt ist, und dafs also auf der transparenten Scheibe die Radien r und r' einen Winkel $\beta+\alpha$ mit einander machen.

Zwei Reihen von Punkten also, die respective auf zwei durch die regelmäfsige Figur gezogenen Radien liegen und den Winkel α zwischen sich fassen, haben auf der verzerrten Figur als ihnen entsprechend zwei Reihen ebenso geordneter Punkte auf zwei Radien, die mit einander den gröfseren Winkel $\beta+\alpha$ bilden, und folglich besteht die Verzerrung blofs in einer fächerförmigen Ausbreitung der regelmäfsigen Figur.

Leicht findet sich der allgemeine Ausdruck für das Verhältnifs $\frac{\beta+\alpha}{\alpha}$. Diefs Verhältnifs läfst sich nämlich unter die Form $\frac{\beta}{\alpha}+1$ bringen; nun verhält sich offenbar der Winkel β zum Winkel α wie die Geschwindigkeit der Scheibe mit der verzerrten Figur zu der der schwarzen Scheibe. Bezeichnen wir also die erstere mit V_d und die zweite mit V_n, und nennen M das Verhältnifs $\frac{\beta+\alpha}{\alpha}$, so haben wir:

$$M=\frac{V_d}{V_n}+1 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

eine Gröfse, die, wie man sieht, nur von dem Verhältnifs der Geschwindigkeiten beider Scheiben abhängt.

Hiernach begreift man, dafs, für ein gegebenes Verhältnifs beider Geschwindigkeiten, die Construction der verzerrten Figur auf folgende Weise bewerkstelligt wird: 1) Zieht man auf der regelmäfsigen Figur, die man reproduciren will, eine Reihe hinlänglich nahe zusammenliegender Radien; 2) zieht man auf der Scheibe, welche die verzerrte Figur enthalten soll, dieselbe Anzahl von Radien, aber so, dafs der Winkel zwischen jedem derselben und dem ihm folgenden zu dem Winkel zwischen den beiden entsprechen-

chenden Radien der regelmäfsigen Figur in dem Verhältnifs M stehe; 3) übertrage man auf jeden Radius der transparenten Scheibe die auf dem entsprechenden Radius der regelmäfsigen Figur liegenden Punkte, und gebe diesen Punkten dieselben respectiven Abstände vom Mittelpunkt; 4) endlich verknüpfe man diese so vertheilten Punkte durch zweckmäfsige Linien.

Bei dem ins Publicum gekommenen Anorthoskop ist die Geschwindigkeit der durchscheinenden Scheibe die vierfache von der der schwarzen, diefs giebt $M=5$, und in der That besteht die Anfertigung der Zerrbilder zu diesem Instrumente einfach darin, dafs man die Winkel-Abstände fünfmal gröfser macht als in den regelmäfsigen Figuren, die man wieder hervorbringen will. Aus dem vorherigen allgemeinen Ausdruck des Verhältnisses M sieht man, dafs die Verzerrung desto gröfser ist, je beträchtlicher die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe in Bezug auf die der schwarzen Scheibe ist.

Wir können in der Formel (1) die Gröfse M durch ihren Werth $\frac{\beta+\alpha}{\alpha}$ ersetzen und folgern daraus

$$\beta+\alpha=\alpha\left(\frac{V_d}{V_n}+1\right),$$

in welchem Ausdruck $\beta+\alpha$ offenbar der Winkel-Abstand zwischen dem Radius r und der Spalte ist, wenn letztere den Winkel α beschrieben hat. Wenn nun dieser letztere Winkel ein solcher ist, dafs der Winkel-Abstand $\beta+\alpha$ einen ganzen Kreisumfang beträgt, so wird sich die Spalte abermals vor dem Radius r befinden. Bezeichnen wir also mit α' den Werth von α, welcher diese Bedingung erfüllt, und nehmen, der Einfachheit wegen, den Kreisumfang zur Einheit, so giebt die besagte Bedingung:

$$\alpha'\left(\frac{V_d}{V_n}+1\right)=1$$

woraus

$$\alpha'=\frac{1}{\frac{V_d}{V_n}+1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

ein Werth, der nothwendig kleiner als eins ist. Nimmt

man also an, der Radius r sey derjenige, welcher den ersten Punkt der verzerrten Figur enthält, so wird diese Figur ganz hinter der Spalte hinwegehen, während diese den durch den Bruch $\frac{1}{\frac{V_d}{V_a}+1}$ gemessenen Winkel beschreibt, und somit findet sich innerhalb dieses selben Winkels eine vollständige regelmäſsige Figur hervorgebracht. Allein da alsdann die Spalte abermals mit dem ersten Punkt der verzerrten Figur zusammenfällt, so wird ebenso in dem folgenden, dem ersten gleichen Winkel eine neue regelmäſsige Figur entstehen und so fort. Die Figur vervielfältigt sich also indem sie regelmäſsig wird, und wenn der besprochene Winkel einen aliquoten Theil des Kreisumfanges zum Maaſse hat, was offenbar erfordert, daſs $\frac{V_d}{V_a}$ eine ganze Zahl sey, so werden sich die regelmäſsigen Figuren symmetrisch um das Centrum angeordnet finden und bei jeden Umlauf der Spalte in den nämlichen Lagen zum Vorschein kommen. Klar ist, daſs dann die Anzahl dieser Figuren $\frac{V_d}{V_a}+1$ seyn wird. In dem käuflichen Anorthoskop ist $\frac{V_d}{V_a}+1=5$ und folglich entstehen fünf identische regelmäſsige Figuren, symmetrisch um das Centrum liegend.

Man muſs die Geschwindigkeiten immer so nehmen, daſs das Verhältniſs $\frac{V_d}{V_a}$ eine ganze Zahl sey; denn wenn es anders wäre, so ist nach dem Gesagten klar, daſs die Spalte, nach dem sie einen Umlauf gemacht hat, nicht wieder mit dem ersten Punkt der verzerrten Figur zusammenfällt, und daſs folglich die regelmäſsigen Figuren, welche hernach entstehen, sich nicht mit den ersten überdecken, woraus denn eine Verwirrung erfolgt.

Will man, daſs jede regelmäſsige Figur vollkommen getrennt von den benachbarten erscheine, so muſs man die Zeichnung offenbar so anfertigen, daſs sie einen Winkel bespanne, der kleiner ist als der, welcher den Bruch $\frac{1}{\frac{V_d}{V_a}+1}$ zum Maaſse hat. Dieſs ist z. B. bei dem käufli-

chen Anorthoskop für die Figur geschehen, die eine Dame mit Sonnenschirm vorstellt. Wenn die Zeichnung, die man sich giebt, den besagten Winkel überschreitet, so greift bei der verzerrten Figur das eine Ende über das andere, und alsdann ist bei jeder regelmäfsigen Figur, die entsteht, eins ihrer Enden theilweise verdeckt durch das andere Ende der benachbarten. Diefs kann man bei dem käuflichen Anorthoskop z. B. bei der Figur sehen, die ein galopirendes Pferd darstellt. Man begreift, dafs es gewöhnlich vortheilhaft ist, die Sachen auf diese Weise einzurichten.

Endlich haben wir bisher blofs in der Hypothese gesprochen, dafs die schwarze Scheibe nur eine einzige Spalte habe; allein es ist leicht zu ersehen, dafs man diese Scheibe mit gleichabständigen Spalten in einer dem Verhältnifs $\frac{V_d}{V_n}$ gleichen Anzahl versehen kann. Nehmen wir nämlich wiederum als Anfangsstellungen der beiden Scheiben diejenigen, bei welchen eine Spalte dem ersten Punkt der verzerrten Figur entspricht, so wird offenbar nach einem Umlauf dieses Punktes die Spalte einen durch den Bruch $\frac{V_d}{V_n}$ gemessenen Theil der ganzen Umdrehung vollführt haben, allein wenn in diesem Augenblick eine zweite Spalte sich vor dem besagten Punkt befindet, so werden die durch sie erzeugten regelmäfsigen Figuren nothwendig die ersten überdecken. Man wird also in der schwarzen Scheibe so viel Spalten machen können, als der obige Bruch in der Einheit enthalten ist, d. h. $\frac{V_d}{V_n}$ Spalten, wohlverstanden, immer vorausgesetzt, dafs diese letzte Gröfse eine ganze Zahl sey. So ist bei dem käuflichen Anorthoskop, bei welchem man hat $\frac{V_d}{V_n} = 4$, die schwarze Scheibe mit vier Spalten versehen.

II. Geschwindigkeiten in gleichem Sinne.

Seyen wie vorhin α und β die von einer Spalte und einem Radius r der transparenten Scheibe, gleichzeitig von der Ver-

ticale aus, beschriebenen Winkel, und sey auch r' der Radius, vor welchem sich die Spalte in der zweiten Stellung befindet. Der Winkel α wird noch derjenige seyn, welchen, im regelmäfsigen Bilde, die beiden Reihen der respective auf den Radien r und r' liegenden Punkte zwischen sich fassen; allein, da hier die Winkel α und β sich auf derselben Seite der Verticale befinden, so wird der Winkel, den, auf der transparenten Scheibe, die Radien r und r' einschliefsen, offenbar gleich seyn dem Unterschiede dieser Winkel. Zwei Radien also, die auf der Zeichnung der regelmäfsigen Figur gezogen sind, und einen Winkel α einschliefsen, haben auf der verzerrten Figur zu entsprechenden Radien zwei, die den Winkel $\alpha - \beta$ einschliefsen, und der Werth dieses Winkels kann positiv oder negativ seyn. Das Verhältnifs dieser Winkel wird also seyn:

$$\frac{\alpha -}{\alpha} = 1 - \frac{\beta}{\alpha} = 1 - \frac{V_d}{V_n}.$$

Bezeichnen wir dasselbe wieder mit M, so wird die Construction der verzerrten Figur gegeben seyn durch den Ausdruck:

$$M = 1 - \frac{V_d}{V_n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Allein die Resultate dieser Construction werden verschiedener Natur seyn, je nach dem man hat $V_d < V_n$ oder $V_d > V_n$ d. h. je nach dem die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe kleiner oder gröfser ist als die der schwarzen. Wir wollen uns nun folgweise mit beiden Fällen beschäftigen.

Erster Fall: $V_d < V_n$.

In diesem Falle wird das Verhältnifs M nothwendig geringer seyn als eins, und daraus folgt, dafs die Verzerrung immer in einer Winkel-Zusammenziehung besteht; diese Zusammenziehung wird desto stärker seyn, je mehr die Geschwindigkeiten einander nahe kommen.

Bezeichnen wir mit γ den Winkel zwischen den beiden Radien, die respective durch den ersten und durch den letzten Punkt der regelmäfsigen Figur gehen, und durch γ' den

Winkel zwischen den beiden Radien, welche ebenso durch die äufsersten Punkte der verzerrten Figur gehen, so haben wir offenbar:

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = M \text{ woraus } \gamma' = M\gamma \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Nun ist klar, dafs hier bei einem Umlauf der Scheibe nur eine einzige regelmäfsige Figur zum Vorschein kommt. Denn damit sich diese Figur vervielfältigte, müfste die Spalte bei ihrem Umlauf mehrmals mit dem ersten Punkt der verzerrten Figur zur Coïncidenz kommen; allein nach einer solchen Coïncidenz wird der besagte Punkt, vermöge der geringeren Geschwindigkeit der transparenten Scheibe, hinter der Spalte zurückbleiben, so dafs diese letztere ihren Umlauf früher als er vollendet haben und demgemäfs keine andere Coïncidenz entstehen können wird. Nichts beschränkt also die Winkelausdehnung, welche die regelmäfsige Figur haben kann, und wenn folglich diese Figur gegeben ist, so wird man sie, um sie zu verzerren, von ganz willkührlicher Lage und Gröfse nehmen können, sobald sie nur, wohlverstanden, von einem im Durchmesser mit der transparenten Scheibe gleichen Kreise eingeschlossen ist. Diese Figur könnte z. B. ein Kopf von gleicher Höhe mit dem Durchmesser der Scheibe seyn. Nur würden die Rollen, an denen die Scheiben befestigt sind, und der Stift, auf welchem die Rollen sitzen, ein kleines Stück des Bildes verdecken.

Der gröfste Winkel, den die regelmäfsige Figur einnehmen kann, wird also durch einen vollen Kreisumfang gemessen. Wenn wir also den Kreisumfang noch als Maafseinheit der Winkel annehmen und mit A den gröfsten Winkel, welchen die regelmäfsige Figur einnehmen kann, bezeichnen, so giebt die Gleichung (4), indem wir $\gamma = 1$ und $\gamma' = A$ setzen

$$A = M \quad . \; . \; . \; . \quad (5),$$

mithin wird die Ausdehnung der verzerrten Figur nicht einen Winkel überschreiten können, der den Bruch M zum Maafse hat.

Obgleich, wie wir gesehen, eine volle Umdrehung der Spalte nur Eine regelmäfsige Figur erzeugen kann, so müssen doch die bei den folgenden Umdrehungen entstehenden Figuren die erste vollständig decken, sonst würde Verwirrung entstehen. Allein diefs erfordert, dafs die successiven Coïncidenzen zwischen der Spalte und dem ersten Punkt der verzerrten Figur an einem und demselben Ort geschehen, oder anders gesagt, dafs in der Zeit zwischen einer Coïncidenz und der nächstfolgenden die Spalte entweder Eine vollständige Umdrehung oder eine ganze Zahl von solchen vollende. Suchen wir also, welche Bedingung hierzu das Verhältnifs $V_d : V_n$ der beiden Geschwindigkeiten erfüllen müsse.

Denken wir uns diefs Verhältnifs auf den einfachsten Ausdruck zurückgeführt, oder, anders gesagt, nehmen wir für die beiden Geschwindigkeiten zwei Zahlen, die keinen gemeinschaftlichen Factor haben. Sey, wie in Rücksicht auf die entgegengesetzten Geschwindigkeiten, α' der Winkel, den die Spalte beschreibt von einer Coïncidenz mit dem ersten Punkt der verzerrten Figur bis zur folgenden Coïncidenz. Die beim Ausdruck (2) angewandte Schlufsfolge führt uns hier zu der Beziehung:

$$\alpha'\left(1-\frac{V_d}{V_n}\right)=1 \text{ woraus } \alpha'=\frac{1}{1-\frac{V_d}{V_n}}=\frac{V_n}{V_n-V_d}.$$

Allein weil die Spalte, von einer Coïncidenz zur anderen, eine Umdrehung oder eine ganze Zahl von Umdrehungen vollführen mufs, so wird der Winkel α' gleich eins oder gleich irgend einer ganzen Zahl seyn müssen. Nun aber kann man nicht $\alpha'=1$ setzen, denn daraus würde, dem obigen Ausdrucke nach, folgen $V_d=0$; mithin wird die zweite Coïncidenz erst nach mehren Umläufen der Spalte erfolgen können. Da nun die Zahlen V_n und V_d keinen gemeinschaftlichen Factor haben, so ist klar, dafs die Gröfse $\frac{V_n}{V_n-V_d}$ oder α' nur dann einer ganzen Zahl gleich seyn kann, wenn $V_n-V_d=1$. Wir gelangen also zu dem Schlufs,

dafs man die Geschwindigkeit so zu nehmen habe, dafs die Zahlen, durch welche sie vorgestellt werden, nur um eine Einheit von einander abweichen. Dann hat man einfach $a' = V_n$ d. h. die Spalte wird, von einer Coïncidenz zur nächsten, eine Zahl gleich V_n von Umläufen machen.

Bemerken wir überdiefs, dafs in diesem Fall der durch den Ausdruck (3) gegebene Werth von M sich vereinfacht auf

$$M = \frac{1}{V_n} \quad . \quad . \quad . \quad (6),$$

folglich wird auch der Ausdruck (5):

$$A = \frac{1}{V_n} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Untersuchen wir näher den Vorgang bei den successiven Umläufen der Spalte. Geht man immer von einer Coïncidenz aus, so ist zuvörderst klar, dafs bei dem ersten dieser Umläufe eine vollständige regelmäfsige Figur erzeugt werden wird, oder, mit anderen Worten, dafs die Spalte vor der Gesammtheit der verzerrten Figur vorübergegangen seyn wird. Denn nach der Weise, wie wir zu der Formel (3) gelangt sind, wird in der Annahme, dafs die Spalte, nach einer Coïncidenz mit dem ersten Punkt der verzerrten Figur, einen Winkel α beschrieben habe, die Gröfse M auch das Verhältnifs zwischen dem Winkel-Abstand, der dann die Spalte vom besagten Punkte trennt, und diesem Winkel α vorstellen; wenn also α einen ganzen Umlauf beträgt, und demnach durch die Einheit gemessen wird, so wird der obige Winkel-Abstand oder, anders gesagt, das Stück der transparenten Scheibe, vor welchem die Spalte seit der Coïncidenz vorübergegangen ist, ausgedrückt werden durch M, und folglich im gegenwärtigen Fall durch $\frac{1}{V_n}$. Allein nach dem Ausdruck (7) ist der Bruch $\frac{1}{V_n}$ das Maafs des gröfsten Winkels, den die verzerrte Figur einnehmen kann; mithin wird diese Figur, wie ich gesagt habe, ganz hinter der Spalte weggegangen seyn.

Da hiernach die Spalte erst nach $V_n - 1$ ferneren Umläufen in Coïncidenz mit dem Anfang dieses Winkels seyn wird, so folgt, dafs sie, während derselben, vor dem freien Theile der Scheibe vorübergehen, und man nichts mehr sehen wird; dann wird sich, genau in derselben Stellung mit der ersten, eine zweite regelmäfsige Figur erzeugen, auf welche wiederum ein Intervall folgt, in dem man nichts sehen wird, und so fort. Daraus würde ein grofser Uebelstand entspringen, wenn es kein Mittel gäbe, dem vorzubeugen. Diefs Mittel besteht darin, dafs man die transparente Scheibe in V_n gleiche Winkel theilt und in jedem derselben die Zeichnung der verzerrten Figur wiederholt. Es ist nämlich klar, dafs die Spalte nach jedem ihrer Umläufe mit dem Anfange eines dieser Winkel zusammenfallen und denselben in dem folgenden Umlauf ganz wegnehmen wird, so dafs die regelmäfsigen Figuren sich ohne Unterbrechnng erzeugen und einander ganz überdecken. Daraus erfolgt ein anderer Vortheil, der nämlich: dafs die Anamorphose im Allgemeinen weit schwerer zu entziffern seyn wird. Während also bei Geschwindigkeiten von entgegengesetzer Richtung, die verzerrte Figur eine einzige ist und das regelmäfsige Bild ein vielfaches, findet in dem von uns untersuchten Fall das Umgekehrte statt: die verzerrte Figur ist vielfach und die regelmäfsige einfach.

Suchen wir endlich, welche Zahl von Spalten man in der schwarzen Scheibe anbringen könne. Damit jede dieser Spalten identisch denselben Effect erzeuge, reicht es hin, dafs, sobald nach einer Coïncidenz zwischen einer Spalte und dem ersten Punkt einer der verzerrten Figuren der erste Punkt der nächsten Figur an derselben Stelle anlangt, auch eine andere Spalte vor ihm sey. Nun aber hat sich die transparente Scheibe, von einer Stellung zur andern, um den durch den Bruch $\frac{1}{V_n}$ gemessenen Winkel gedreht, und da der Winkel, um den sich gleichzeitig die Spalte gedreht hat, sich zu dem vorhergehenden verhält wie die Geschwindigkeit der schwarzen Scheibe zu der der

transparenten, so wird dieser Winkel offenbar den Bruch $\frac{1}{V_n}$ zum Maafs haben. Diefs ist also der Werth des Winkels, um den die zweite Spalte von der ersten entfernt seyn mufs; und da dasselbe von der dritten Spalte in Bezug auf die zweite gilt, und sofort, so sieht man, dafs die Gesammtzahl der Spalten gleich V_d seyn mufs.

Erläutern wir diefs durch ein Beispiel. Gesetzt die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe verhalte sich zu der der schwarzen wie 3:4, Zahlen, welche der von uns aufgestellten Bedingung genügen, d. h. nur um eins verschieden sind. Wir haben also $V_d = 3$ und $V_n = 4$, wonach $M = \frac{1}{4}$. Daraus folgt, dafs man, zur Construction der verzerrten Figur, die Winkel-Abstände zwischen den verschiedenen Punkten der regelmäfsigen Figur auf ein Viertel ihrer respectiven Werthe reduciren müsse. Ueberdiefs haben wir $A = \frac{1}{4}$ d. h. die verzerrte Figur ist in einen rechten Winkel eingeschlossen und mufs vier Mal wiederholt werden. Endlich wird man drei Spalten in der schwarzen Scheibe machen können. Mit diesen Elementen wollen wir von der Coïncidenz zwischen einer Spalte und dem ersten Punkt einer der partiellen verzerrten Figuren ausgehen. Sobald diese Spalte einen Umlauf vollendet hat, hat der besagte Punkt nur drei Viertel des seinigen vollführt, so dafs er sich um einen Winkel-Abstand gleich einem rechten Winkel von der Spalte entfernt befindet. Die Spalte wird also ganz vor einer der verzerrten Figuren hinweggegangen, und folglich eine vollständige regelmäfsige Figur entstanden seyn. Allein nun befindet sich die Spalte vor dem ersten Punkt des nächsten Zerrbildes, so dafs die zweite Umdrehung eine zweite die erste überdeckende regelmäfsige Figur hervorbringt und so fort. Sobald überdiefs, nach einer Coïncidenz, eine Spalte ein Drittel ihres Umlaufs vollendet hat, befindet sich eine andere Spalte in der Stellung, welche die erste im Augenblick dieser Coïncidenz einnahm; allein während dieses Drittel-Umlaufs hat auch die transparente Scheibe ein Viertel des

ihrigen zurückgelegt; die zweite Spalte entspricht also dem ersten Punkt des nächsten Zerrbildes, und folglich bringen diese beiden Spalten identische Wirkungen hervor. Dasselbe Raisonnement ist für die dritte Spalte in Bezug auf die zweite gültig, und man sieht, es entspringt aus diesem System eine ununterbrochene Reihe regelmäfsiger Bilder, die einander vollständig überdecken.

Damit man sich eine Vorstellung von der Art der verzerrten Figuren in dem uns beschäftigenden Falle machen könne, habe ich mit den obigen Elementen vorausgesetzt, man wolle das Wort LOI, in weifsen Buchstaben auf schwarzem Grunde, als regelmäfsige Gestalt erhalten (Fig. 19. Taf. I.); alsdann giebt die Construction der Zerrbilder die wunderliche Zeichnung, die in Fig. 20 dargestellt ist, und man sieht, dafs es, ohne eine gewisse Vertrautheit mit dieser Art von Anamorphosen, schwer halten würde, aus dem Anblick dieser Zeichnung die daraus entstehende regelmäfsige Figur zu errathen.

Noch haben wir zwei Bemerkungen in Betreff dieser Figuren zu machen. Betrachten wir zuvörderst einen auf der Zeichnung der regelmäfsigen Figur gezogenen Radius, nehmen z. B. den, der, in der geraden Stellung dieser Figur, vom Mittelpunkt senkrecht in die Höhe geht. Betrachten wir auch eine Spalte in dem Moment, wo sie gleichfalls von unten nach oben gerichtet ist. Befindet sich nun in diesem Augenblick die Spalte vor dem Radius einer der verzerrten Figuren, die dem obigen Radius der regelmäfsigen Figur entspricht, so wird offenbar die entstandene regelmäfsige Figur in gerader Stellung sichtbar seyn; allein, wenn die Spalte mit einem andern Radius der verzerrten Figur zusammenfällt, so wird es der letztere seyn, der in dem regelmäfsigen Bilde die verticale Stellung einnimmt, und folglich wird dieses Bild nach der einen oder anderen Seite geneigt, oder gar umgekehrt seyn. Erinnern wir uns nun [1]), dafs, wenigstens nicht ohne einen ganz besonderen Zufall, das System der beiden Rollen, wie ge-

1) S. die erste Note S. 563 des Bd. 78 dies. Ann.

nau es auch construirt seyn mag, niemals in aller Strenge das für die beiden Scheiben angegebene Geschwindigkeitsverhältnifs verwirklicht. Daraus folgt, dafs die Spalten, wenn sie eine nach der andern die von unten nach oben gerichtete senkrechte Stellung erreichen, zusammenfallen werden mit Radien, die in den verzerrten Figuren etwas andere Stellungen einnehmen, so dafs die successiv erzeugten regelmäfsigen Bilder einander nicht genau überdecken. Bei guter Construction des Apparats wird aber diese Verschiebung der Bilder nur äufserst klein seyn, und es wird daraus blofs erfolgen, dafs ein einziges regelmäfsiges Bild sich sehr langsam um den Mittelpunkt dreht, mithin nothwendig durch die gerade Stellung geht. Man kann übrigens diese Drehung des regelmäfsigen Bildes verhüten, wenn man statt des Systems der Rollen ein System von Verzahnungen nimmt, und dann die transparente Scheibe beim Befestigen auf ihrer Axe so stellt, dafs die obige Bedingung erfüllt wird. Das Bild wird nun die gerade Stellung einnehmen und sie unverändert behaupten.

Zweitens: Um das Bild zu beobachten mufs man sich in einem gewissen Abstande von dem Apparat aufstellen, so, dafs die Axen der Scheiben verlängert zur Mitte des Intervalls der beiden Augen führen. Diese Bemerkungen gelten auch für den zweiten Fall.

Zweiter Fall: $V_d > V_n$.

Hier giebt die Formel (3) für M einen negativen Werth. Um diesen Zeichenwechsel zu deuten, wollen wir die Schlufsfolgerung wieder vornehmen, die uns zu besagter Formel geführt hat. Gehen wir immer von einer senkrechten Stellung der Spalte und des Radius r aus, und nehmen an, Spalte und Radius gehen hierauf rechts. Wenn nun die Spalte, nach dem sie den Winkel α beschrieben, sich vor dem Radius r' befindet, wird das Bild von diesem rechts von dem Radius r gesehen werden. Allein weil die durchsichtige Scheibe sich schneller dreht als die schwarze, so mufste der Radius r' auf die Scheibe zugehen, woraus denn

folgt, dafs, auf der transparenten Scheibe, dieser Radius r' sich links vom Radius r befindet. Daraus geht denn hervor, dafs alle Punkte der verzerrten Figur, die auf einer selben Seite der Verticale liegen, in dem regelmäfsigen ihre entsprechenden auf der anderen Seite dieser selben Verticale zu liegen haben und dafs folglich die Winkel-Abstände sich in entgegengesetztem Sinn in der verzerrten und in der regelmäfsigen Figur messen werden. Man sieht also, dafs die Eine dieser Figuren umgedreht seyn wird in Bezug auf die andere d. h., dafs Alles, was bei der einen rechts von den Verticalen sich befindet, bei der anderen links von derselben seyn wird, und umgekehrt. Man begreift nun, woher das negative Zeichen von M; denn da diese Gröfse das Verhältnifs der entsprechenden Winkel-Abstände in den beiden Figuren bezeichnet, so müssen, wenn man die der einen dieser Figuren angehörigen als positiv betrachtet, wegen der Entgegengesetztheit der Richtung, die zur anderen angehörigen als negativ angesehen werden, und folglich nimmt das Verhältnifs das Minus-Zeichen an.

Der absolute Werth des in Rede stehenden Verhältnisses ist $\frac{V_d}{V_n} - 1$. Da nun die Gröfse $\frac{V_d}{V_n}$ keiner anderen Bedingung unterliegt, als dafs sie gröfser als eins seyn müsse, so ist klar, dafs sich drei Fälle darbieten können, nämlich:

$$\frac{V_d}{V_n} - 1 > 1, \quad \frac{V_d}{V_n} - 1 < 1 \text{ und } \frac{V_d}{V_n} - 1 = 1$$

oder, was auf dasselbe hinaus läuft:

$$V_d > 2\,V_n, \quad V_d > V_n \text{ und } < 2\,V_n, \text{ oder } V_d = 2\,V_n.$$

Beginnen wir mit der Untersuchung des ersten dieser partiellen Fälle, oder anders gesagt, nehmen wir an, die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe übersteige das Doppelte von der der schwarzen. Da alsdann M gröfser als eins ist, so folgt, dafs die verzerrte Figur, wie bei dem System von entgegengesetzten Geschwindigkeiten, winkelförmig ausgebreitet seyn wird in Bezug auf die regelmäfsige Gestalt; und durch analoge Schlufsfolgen wie die, welche

wir rücksichtlich dieser Systeme angewandt haben, sieht man ohne Mühe ein, dafs das regelmäfsige Bild gleichfalls vervielfältigt seyn wird; endlich überzeugt man sich, dafs, damit das Resultat einer Umdrehung von einer der Spalten sich mit den der folgenden Umdrehungen überdecke, auch das Verhältnifs $\frac{V_d}{V_n}$ eine ganze Zahl seyn müsse.

Nehmen wir z. B. die Geschwindigkeit der transparenten Scheibe gleich 6 Mal von der der schwarzen. Der absolute Werth von M ist dann 5, und folglich werden die Winkeldimensionen der verzerrten Figur, wie bei dem gewöhnlichen Anorthoskop, die fünffachen von denen der regelmäfsigen Figur seyn. Diese verzerrte Figur wird also, bis auf die Umkehrung, auf dieselbe Weise construirt, wie bei dem System des käuflichen Anorthoskops. Daraus folgt, dafs, wenn man z. B. eine der zu diesem Systeme gehörigen verzerrten Figuren durch Transmission betrachtet, man diejenigen erhält, welche dieselbe regelmäfsige Figur in dem neuen Systeme erzeugen wird, wenn man die Scheibe umkehrt, das heifst diejenige Seite dieser Scheibe, welche ursprünglich dem Lichte zugewandt war, nach dem Auge hinwendet. Ueberdiefs wird in diesem neuen System die regelmäfsige Figur ebenso fünf Mal um den Mittelpunkt wiederholt seyn; denn sobald, nach einer Coïncidenz zwischen einer Spalte und dem ersten Punkt des Zerrbildes, diese Spalte einen Fünftel-Umlauf gemacht hat, wird der besagte Punkt sechs Fünftel-Umläufe d. h. einen ganzen Umlauf und ein Fünftel gemacht haben, so dafs er sich hinter der Spalte befindet und mithin eine regelmäfsige Figur entsteht. Was die Zahl der Spalten betrifft, die man in der Scheibe zu machen hat, so müssen deren sechs statt vier seyn; denn wenn, nach einer Coïncidenz zwischen einer Spalte und dem besagten Punkt, dieser Punkt einen Umlauf vollführt hat, wird die Spalte erst ein Sechstel des ihrigen zurückgelegt haben.

Nach dem eben Gesagten ist ersichtlich, dafs man, wenn man mit denselben verzerrten Figuren absolut identische

Resultate in beiden Systemen erhalten will, hier nur die für das erstere construirten Scheiben umzukehren und sie so in den zweiten anzuwenden braucht, d. h. man befestige eine jede Scheibe in solcher Weise an die Rolle, dafs die im ersten Systeme der schwarzen Scheibe zugewandte Seite jetzt der Lampe zugewandt sey, und überdiefs mufs man bei dem einen Systeme eine schwarze Scheibe mit vier Spalten und bei dem anderen eine mit sechs anwenden. Wenn man bei dem Uebergange von dem einen System zum anderen die transparenten Scheiben nicht umkehrt, so ist einleuchtend, dafs sich dann die regelmäfsigen Figuren umkehren werden. Wenn man z. B. successiv bei beiden Systemen, und ohne sie umzukekren, die verzerrte Figur anwendet, die zur regelmäfsigen Gestalt galopirende Pferde giebt, so wird das Pferd, welches sich im oberen Theil des Bildes zeigt, bei dem einen Systeme den Kopf rechts und das Kreuz links haben, während bei dem anderen der Kopf links und das Kreuz rechts ist.

Wir gelangen also zu einem sonderbaren Schlufs, nämlich zu dem, dafs dieselben transparenten Scheiben, bei ganz verschiedenen Systemen von Geschwindigkeiten, angewandt werden können. Nun ist offenbar dieser Schlufs nicht auf das obige Beispiel beschränkt, vielmehr wird jedes System entgegengesetzter Geschwindigkeiten ebenso ersetzt werden können durch ein System, welches zu dem uns beschäftigenden partiellen Fall gehört, und so umgekehrt. Offenbar wird man die allgemeine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitsverhältnissen in diesen beiden aequivalenten Systemen erhalten, wenn man den von der Formel (1) gegebenen Werth von M dem von der Gleichung (3) für dieselbe Gröfse gelieferten, mit entgegengesetztem Zeichen genommen, gleichsetzt. Bezeichnen wir also in dieser letzten die Geschwindigkeiten mit V'_d und V'_n, so haben wir

$$\frac{V'_d}{V'_n} - 1 = \frac{V_d}{V_n} + 1 \text{ woraus: } \frac{V'_d}{V'_n} - \frac{V_d}{V_n} = 2 \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

und man sieht, wie wir gesagt haben, dafs, wenn das Verhält-

nifs der Geschwindigkeiten in dem einen System eine ganze Zahl ist, dasselbe es in dem anderen ebenfalls seyn wird.

Gehen wir jetzt zu dem zweiten partiellen Falle über, d. h. nehmen an, dafs V_d zwischen V_n und $2\,V_n$ liege. Dann wird der absolute Werth von M kleiner als eins seyn, und folglich die verzerrte Figur winkelförmig zusammengezogen seyn in Bezug auf die regelmäfsige. Setzt man dieselben Schlufsfolgen weiter fort, so sieht man, dafs wenn V_d nur um eine Einheit gröfser ist als V_n, die verzerrte Figur wiederholt werden kann, wie bei den Systemen, wo umgekehrt V_n die Gröfse V_d um eins übertrifft, so dafs es auch hier zwei verschiedene Systeme giebt, die mit einander vertauscht werden können. Nimmt man z. B. $V_d = 5$ und $V_n = 4$, so wird der absolute Werth von M gleich $\frac{1}{4}$ seyn, so dafs, wie in Fig. 20. Taf. I., die Angular-Dimension der verzerrten Figur vier Mal geringer als in der regelmäfsigen seyn werden, und man wird sich ohne Schwierigkeit überzeugen, dafs man auch die verzerrte Figur vier Mal wiederholen kann. Die Zeichnung Fig. 20. Taf. I. giebt auch ganz die nämliche regelmäfsige Figur, man mag sie mit dem Systeme $V_d = 3$ und $V_n = 4$ oder mit dem: $V_d = 5$ und $V_n = 4$ anwenden, so bald man nur bei dem zweiten die Scheibe, auf welcher sie sich befindet, umkehrt. Nur mufs man bei diesem zweiten Systeme, wovon man sich leicht überzeugen kann, statt der schwarzen Scheibe mit drei Spalten, eine mit fünf nehmen.

Bezeichnet man noch mit V'_d und V'_n die Geschwindigkeiten der beiden Scheiben für den besonderen Fall, welchen wir untersuchen, so hat man offenbar als allgemeine Relation zwischen den beiden aequivalenten Systemen, von denen das eine diesem selben Falle, das andere aber dem angehört, wo die Geschwindigkeiten zwar noch gleiche Richtungen haben, die der transparenten Scheibe aber geringer ist als die der schwarzen:

$$\frac{V'_d}{V'_n} - 1 = 1 - \frac{V_d}{V_n} \text{ was giebt: } \frac{V'_d}{V'_n} + \frac{V_d}{V_n} = 2 \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Bei dem System, auf welches sich das Glied $\frac{V_d}{V_n}$ dieses Ausdrucks bezieht, darf V_n, wie wir wissen, V_d nur um eine Einheit übertreffen; man kann also V_d durch $V_n - 1$ ersetzen und dann den obigen Ausdruck unter die Form bringen

$$\frac{V'_d}{V'_n} = \frac{V_n + 1}{V_n}$$

woraus man sieht, dafs in dem Verhältnifs $\frac{V'_d}{V'_n}$, wenn es auf seinem einfachsten Ausdruck reducirt ist, V'_n gleich V_n seyn und V'_d um eine Einheit gröfser seyn wird.

Es bleibt nun noch der dritte besondere Fall, nämlich, $V_d = 2\,V_n$. Dieser ist von ganz eigenthümlicher Art und, wie mir scheint, sehr merkwürdig. Alsdann nämlich ist der absolute Werth von M gleich eins, und demgemäfs sind die Winkeldimensionen der verzerrten Figur denen der regelmäfsigen gleich, oder anders gesagt, die Verzerrung besteht nur in einer Umkehrung dieser letzten Figur. Umgekehrt also, wenn man auf die transparente Scheibe irgend eine regelmäfsige Figur zeichnet, so giebt das Instrument diese selbe Figur wieder, aber umgedreht, d. h. das zur Linken, was auf der Scheibe zur Rechten ist, und umgekehrt. Zeichnet man z. B. auf die transparente Scheibe das Profil eines rechts sehenden Kopfs, so giebt das Instrument diesen selben Kopf wieder, aber links sehend. Ist endlich die Zeichnung auf der durchsichtigen Scheibe eine solche, dafs ihre rechte Hälfte symmetrisch ist ihrer linken, stellt sie z. B. einen Kopf gesehen und beleuchtet von vorne vor, oder ein Wort, gebildet aus symmetrischen Buchstaben, die sich durch Umkehrung nicht ändern, wie das lateinische Wort TOT, oder auch eine Zahl, bestehend aus den Ziffern, welche dieselben Bedingungen erfüllen, wie die Zahl 808, so giebt das Instrument jede dieser Figuren in vollständiger Identität wieder und man hat dadurch also ein neues Mittel einen sich rasch bewegenden Gegenstand unbeweglich erscheinen zu lassen.

Offenbar kann bei diesem System die Anzahl der Spalten

ten nur zwei betragen; denn sobald der erste Punkt der Figur, von seiner Coïncidenz mit einer Spalte ab, einen Umlauf vollendet hat, wird die Spalte einen halben Umlauf vollendet haben, so dafs, damit alsdann eine zweite Coïncidenz statt habe, die folgende Spalte der ersten gegenüber stehen mufs.

Um endlich zu wissen, ob dieses System auch aequivalent sey einem anderen, von entgegengesetzter oder gleicher Richtung, machen wir in den Formeln (8) und (9) $V'_d = 2V'_n$. Beide geben dann $\frac{V_d}{V_n} = 0$ und folglich $V_d = 0$. Diefs andere System wäre also dasjenige, bei dem die schwarze Scheibe sich vor einer unbeweglichen transparenten, auf welche eine regelmäfsige Figur gezeichnet wäre, in irgend einer Richtung drehte. Alsdann nämlich wird man offenbar einfach die letztere Figur sehen, wie sie eben ist. In diesem Fall würde die Geschwindigkeit der schwarzen Scheibe offenbar irgend eine seyn können, sobald sie nur so bedeutend ist, dafs sie einen stätigen Eindruck machte, und ebenso wird die Anzahl der Spalten eine beliebige seyn können.

Es giebt also für jedes System von Geschwindigkeiten, seyen sie von entgegengesetzter oder gleicher Richtung, ein anderes System, welches, mit denselben transparenten Scheiben, nach vorheriger Umkehrung, dieselben regelmäfsigen Figuren liefert, und dagegen, wenn diese Scheiben nicht umgekehrt werden, die regelmäfsigen Figuren umgekehrt erscheinen läfst.

Wir haben immer vorausgesetzt, dafs, wie bei dem käuflichen Anorthoskop, die Axen beider Scheiben in ihrer gegenseitigen Verlängerung liegen, und dafs die Spalten in der schwarzen Scheibe sowohl geradlinig, als nach den Radien dieser Scheibe gerichtet seyen. In diesen Hypothesen haben wir alle möglichen Combinationen erschöpft; allein man kann es auch so einrichten, dafs die beiden Axen einen gewissen Abstand von einander haben, also die Mittelpunkte beider Bewegungen in Bezug auf das Auge nicht

mehr zusammenfallen, und überdiefs könnte man den Spalten andere Richtungen und andere Formen geben. Alsdann würden die verzerrten Figuren wahrscheinlich noch weit schwieriger zu errathen, aber auch ihre Construction viel verwickelter seyn.

VII. *Bemerkungen über die entsprechenden Temperaturen, die Sied- und Gefrierpunkte der Körper. Zweite Notiz von J. A. Groshans.*

Aus meinen Betrachtungen (Ann. Bd. 78, S. 112) folgt, dafs die Dichtigkeit D der Dämpfe von sieben verschiedenen Körpern, zusammengesetzt aus $pC+qH+rO$, wenn man die Dichte des Wasserdampfs bei 100° C. und 0^{m},76 zur Einheit nimmt, bei den Siedpunkten ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$D=\frac{p+q+r}{3}.$$

Aus der Existenz dieser Regelmäfsigkeit habe ich geschlossen, dafs die Dichtigkeiten der Dämpfe im Allgemeinen unter einander vergleichbar seyen bei 0^{m},76 und den respectiven Siedpunkten und folglich bei allen entsprechenden Temperaturen, dafs folglich das Verhältnifs der Dichtigkeiten bei allen Temperaturen stets dasselbe bleibe. Eine Folge dieses Schlusses war die Formel:

$$E=\frac{(1+c.100)(1+cT)}{(1+ct)c}-\frac{1}{c},$$

welche, wenn man darin $c=0{,}00366$ setzt, die einfachere Form annimmt:

$$E=-273{,}2+\frac{373{,}2+1{,}366\,T}{1+ct}.$$

(E ist der Siedpunkt irgend eines Körpers und T die

Temperatur des Dampfes dieses Körpers, entsprechend der Temperatur t des Wasserdampfs.)

Es war nöthig, die Gültigkeit dieser Formel durch Ergebnisse des Versuchs zu bewähren. Im J. 1840 sprach Hr. Pouillet den Wunsch aus „dafs die Physiker wenigstens für die gewöhnlicheren Flüssigkeiten ähnliche Spannungstafeln wie für den Wasserdampf aufstellen möchten". Ich weifs nicht, ob solche Tafeln vorhanden seyen.

Zwei Versuche des Hrn. Kopp, erwähnt in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie (Auflage II., Bd. I. S. 578) finden sich bestätigt durch die Formel. Diese Versuche geben als die der Spannung $0^m,38$ entsprechenden Temperaturen für Wasser 81°,7, für Alkohol 61°,4 und für Aether 20°,7. Die Siedpunkte berechnen sich durch die Formel zu 78,65 für den Alkohol, und zu 35°,85 für den Aether. Nach dem Dalton'schen Gesetz wären diese Punkte: $61°,4 + 18°,3 = 79°,7$ und $20°,7 + 18°,3 = 39$.

Bei Körpern, deren Siedpunkte nicht sehr von 100° C. abweichen, ist der Unterschied zwischen den beiden Berechnungsweisen der entsprechenden Temperaturen nicht grofs für 18°,3, welche beim Wasser eine Spannungs-Abnahme von 0,5 Atmosphäre ergeben. Folgende Tafel enthält diesen Unterschied für Körper, welche als Siedpunkte die Zahlen der ersten Columne besitzen.

Siedpunkte.	Temperaturen, entsprechend 81°,7 für Wasser		Unterschied.
	nach meiner Formel.	nach Dalton's Gesetz.	
25	10,3	4,7	— 3,6
50	34,1	31,7	— 2,4
75	57,9	56,7	— 1,2
100	81,7	81,7	0,0
125	105,4	106,7	+ 1,3
150	129,2	131,7	+ 2,5
175	153,0	156,7	+ 3,7
200	176,8	181,7	+ 4,9

Das Dalton'sche Gesetz ist nicht als strenge richtig befunden worden; indefs giebt es die Erscheinungen mit starker Annäherung wieder, und offenbar würde es nur durch

eine Formel ersetzt werden können, die in vielen Fällen beinahe dieselben Resultate lieferte.

Die aufgestellte Formel scheint dieser Bedingung zu genügen; übrigens wird die Erfahrung lehren, ob sie für alle Körper gültig sey, oder ob einige derselben eine Ausnahme machen. Diese Ausnahme würde nothwendig bei den Körpern stattfinden, deren Dämpfe einen anderen Ausdehnungscoëfficienten hätten.

Es giebt viele Körper auf welche die Formel

$$D=\frac{p+q+r}{3}$$

nicht anwendbar ist. Ich habe keine so constante Regelmäfsigkeiten finden können, um daraus allgemeine Folgerungen herzuleiten. Die nachstehenden Beobachtungen können als Versuchswege betrachtet werden, die Abweichungen von der Formel zu erklären oder vielmehr mehre analoge Abweichungen unter eine gemeinschaftliche Regel zu bringen.

Das Verhältnifs zwischen der Anzahl einfacher Atomen eines Körpers $pC+qH+rO$ und des Wassers läfst sich auf zweierlei Weise ausdrücken; man kann H_2 für ein Atom und für zwei Atome nehmen. Aus diesen beiden Betrachtungsweisen entspringen verschiedene, aber einander analoge Formeln. Diese sind

in der Hypothese $H_2=1$ At.

$$D=\frac{p+q+r}{2};\ E=-273{,}2+373{,}2\frac{a}{4{,}5\,V}\quad . \quad . \quad (h_2)$$

in der Hypothese $H_2=2$ At.

$$D=\frac{p+q+r}{3};\ E=-273{,}2+373{,}2\frac{a}{3\,V}\quad . \quad . \quad (h_1).$$

Bei Anwendung dieser Formeln auf Erklärung der Siedpunkte findet man:

1) dafs es Körper giebt, auf welche die Formeln (h_2) und (h_1) beide anwendbar sind; dergleichen Körper sind der Aether, der Holzgeist und andere, deren Atome H_2 die Hälfte von der Gesammtzahl der Atome C, H_2 und O ausmachen;

2) dafs es Körper giebt, auf welche blofs eine dieser beiden Formeln anwendbar ist;

3) dafs es noch andere giebt (und diese bilden die Mehrzahl) welche keiner der beiden Formeln genügen.

Der Formel (h_2) genügen:

	Zusammensetzung			V.	Siedpunkte	
	C.	H_2.	O.		n. Beobachtung.	nach der Formel.
Benzin	12	6		18	86°	86,0
Oxalsaur. Methyl	4	3	4	11	161	171,6
Doppeltweinsaur. Aethyl	6	5	5	7	165	160,9

Nach dieser Formel könnte man den Dampf eines Körpers z. B. des doppeltweinsauren Aethyls ausdrücken

in Volumen:

$$6\,C = 6\,(1 + 224{,}41\,c = 1{,}82) = 10{,}92$$
$$5\,H = 5\,(1 - 190{,}28\,c = 0{,}30) = 1{,}50$$
$$6\,O = 6\,(1 + 390{,}28\,c = 2{,}43) = 14{,}58$$
$$27{,}00$$
$$17)\ 1{,}588 \text{ Vol. Dampf b. } 160^\circ{,}9$$

in Centigraden:

$$6\,C + 224{,}41 = +1346{,}46$$
$$5\,H - 190{,}28 = -951{,}40$$
$$6\,O + 390{,}28 = +2341{,}68$$
$$+2736{,}74$$
$$17)\ 160^\circ{,}9.$$

Nähme man an, ein Volum Wasserstoff könnte in den verschiedenen Körpern ein einfaches oder doppeltes Gewicht haben, so wäre es natürlich, dieselbe Eigenschaft auch einem Volume Sauerstoff oder Kohlenstoff beizulegen. Für das essigsaure Methyl $C_6\,H'_{12}\,O_4$ fände man statt des beobachteten $E = 56°,3$ das berechnete $= 55°,5$, und V statt 22 gleich 28. Für das Aceton $O_3\,H'_6\,O$ fände man statt des beobachteten $E = 56°,3$ das berechnete $54°,7$, und statt des beobachteten $V = 10$ das berechnete $= 11$. Beim ersten dieser Körper würde der Kohlenstoff, und beim zweiten der Sauerstoff die doppelte Dichte haben.

Eine andere Erklärungsweise der Dichtigkeiten wäre: anzunehmen, dafs die Dampf-Dichte eines Dampfs dargestellt werden könnte durch eine der folgenden Formeln

$$D=\frac{p+q+r}{2};\ D=\frac{p+q+r}{3};\ D=\frac{p+q+r}{4};\ \text{etc.}$$

Es giebt mehrere Körper, auf welche die letzte Formel anwendbar ist.

	Zusammensetzung			V.	Siedpunkte	
	C.	H.	O.		nach Beobachtung.	nach der Formel.
Birkenöl, Terpenthinöl	10	16		19,50	160° etwa	160°,1
Amyloxydhydrat	5	12	1	13,50	131,1	132 ,3
Oenanthöl	14	28	2	33	155 bis 156	156 ,4

Die beiden Erklärungsweisen der Dichte der Dämpfe bei den Siedpunkten sind von gleicher Natur, wie die, deren man sich bedient hat, um die Atomvolume der flüssigen und starren Körper zu erklären; die Abweichungen von der angenommenen Regel glaubte man bald in einer Modification der Dichte der Combination, bald in einem oder mehren der zusammensetzenden Atomen begründet zu finden. Dieselbe Analogie findet sich zwischen den beiden Ideen; die eine beschäftigt sich mit den Atomvolumen, die andere mit den Atomdichtigkeiten.

Das Aethylbromid $C_4H_{10}Br$, für welches man das beobachtete E, nach Pierre, zu 40°,7 hat, ist, glaube ich, als Beispiel angeführt worden, dafs der Siedpunkt eines Körpers bei Ersetzung eines Atoms O durch ein Atom Br. sich nicht ändere. Indefs kann die Erscheinung auf folgende Weise erklärt werden.

Für das Brom hat man $a=80$, das beobachtete $E=58°$, das berechnete $E=58°,5$, und $V=30$; für $C_4H_{10}Br$ wird $V=44$ und der Siedpunkt berechnet sich nach der Formel

$E=-273,2+373,2\ \frac{a}{3V}$ zu 35° C.

Berzelius führt vier Analysen des Naphthalins an, von **Faraday**, **Laurent**, **Mitscherlich** und eine, unter

Liebig's Anleitung, von Oppermann, Blanchet und Sell. Die drei ersten Analysen geben die Formel: $C_5 H_4$, die letztere $C_6 H_4$. Er erwähnt dann, die Richtigkeit der ersten Formel sey durch Dumas mittelst der von ihm zu 4,52 gefundenen Dichte des Dampfs erwiesen worden. Es giebt

	die Formel $C_5 H_4$.	die Formel $C_6 H_4$.
Kohlenstoff	93,75	94,74
Wasserstoff	6,25	5,26
	100,00.	100,00.

Berechnet man die Wasserstoff-Procente, unter Annahme $E=212°$ C., nach der Formel:

$$y=-9{,}0909+\frac{74645}{11\,(E+273{,}2)}\ ^{1)}$$

so findet man $y=4{,}900$ und dieses giebt:

Kohlenstoff	95,1
Wasserstoff	4,9
	100,0

Aus diesen Zahlen könnte man die Formel $C_{19} H'_{12}$ herleiten und das specifische Gewicht berechnete sich dann zu 4,14.

Nimmt man für Benzin die Formel $C_{12} H_{12}$ und $E=82$ an, was letzteres etwa das Mittel aus den Beobachtungen seyn wird, so giebt die Formel: Kohlenstoff 90 und Wasserstoff 10, woraus hervorginge: $C_3\ H_4$.

Das specifische Gewicht ist zu 2,77 gefunden worden; nach der Formel $C_{12} H_{12}$ würde es gleich 2,693, nach der Formel $C_8 H_4$ gleich 2,764 seyn.

Bei Anstellung dieser Berechnungen habe ich nicht die Absicht, die für die Zusammensetzung des Naphthalins und des Benzins angenommenen Formeln zu rectificiren; dazu müfste man zuvörderst wissen, ob die Formel anwendbar sey auf diese Körper. Ich wollte nur andeuten, dafs, wenn die vorgeschlagenen Formeln sich nicht als anwendbar auf

1) In diesen Ann. Bd. 78, S. 116 findet sich bei den Beobachtungen ein Druckfehler in der Formel.

viele Körper erweisen, es wohl seyn könnte, dafs die Zusammensetzung dieser Körper nicht mit der von den Formeln verlangten Genauigkeit bekannt wäre.

Wenn ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzter Körper enthält:

5 Proc.	Wasserstoff, wird	$E = 208^{\circ}$ seyn
10 -	- -	$- = 82$ -
15 -	- -	$- = 1$ -

Enthält ein aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper

5 Proc.	Wasserstoff, wird	$E = 295^{\circ}$
10,0 -	- -	$- = 125$
11,11 -	- -	$- = 100$
15,0 -	- -	$- = 33$
17,6 -	- -	$- = 0.$

Hiernach könne ein kleiner Fehler in den Zahlen einer Analyse die Ursache seyn, dafs der berechnete Siedpunkt nicht mit den beobachteten übereinstimmt.

Im Allgemeinen hat man für einen aus

$$\frac{x}{100} \text{ Kohlenstoff} + \frac{y}{100} \text{ Wasserstoff} + \frac{z}{100} \text{ Sauerstoff}$$

bestehenden Körper:

$$E = -273{,}2 + \frac{373{,}2 \times 800}{5500 - 51x - 7y - 52z}.$$

Berechnet man E nach dieser Formel aus verschiedenen von mehren Personen angestellten Analysen einer und derselben Substanz, so findet man oft Werthe für dasselbe, die bedeutend von einander abweichen.

Rotterdam, d. 28. Oct. 1849.

VIII. *Ueber die Erscheinung des schwarzen Kreuzes, welche nicht durch schnelles Erkalten im Glase hervorgerufen ist; von D. C. Splitgerber.*

In einem Aufsatz, Bd. 76 dieser Annal., habe ich schon erwähnt, dafs die durch Entglasung entstandenen kleinen undurchsichtigen Körper, welche sich anders zusammengezogen haben als das Glas, im Polarisations-Apparat die Erscheinung des schwarzen Kreuzes hervorbringen, den Mittelpunkt davon bilden und so dem Glase um sich herum die Eigenschaft eines doppelbrechenden Krystalls ertheilen. Soviel mir bewufst, ist diese Art des Entstehens noch nicht bekannt gewesen, denn die Erscheinung wird gewöhnlich im Glase nur durch mechanischen Druck von aufsen oder durch Erwärmung und bleibend durch schnelle Abkühlung hervorgebracht, und zwar in der Art, dafs die zugleich durch die interferirenden Lichtstrahlen erzeugten Farben desto schöner sind, je gröfser die Spannung, je schneller die Erkaltung stattgefunden, welche aber, wenn dieselbe nicht so schnell geschehen, bis auf das Erscheinen opalisirender Flecke von dem Weifs der ersten Ordnung sich verringern; diese zeigen sich übrigens schon bei dem am sorgfältigsten abgekühlten Glase an darin vorhandenen Streifen von anderer Dichtigkeit; während in demjenigen Theil einer solchen Glasmasse, an welchem noch Theile des Schmelztiegels haften, das Erscheinen von mehreren Farben, die dadurch bewirkte bedeutendere innere Spannung verrathen.

In dem vorliegenden Falle war das Glas sehr sorgfältig bereitet und abgekühlt worden, indem ich gerade mit Versuchen beschäftigt war, ein streifenfreies Glas zu optischen Zwecken darzustellen.

Das Kreuz ist hier durch vier weifse Büschel begränzt und nur mit der Lupe an deren inneren Rand ein gelblicher Saum (welcher sonst nach aufsen folgt) zu bemerken, ob-

gleich die Spannung, welche durch die stärkere Zusammenziehung der undurchsichtigen Körperchen bewirkt wird, sich doch häufig bis zu einem Sprung rings um dieselben herum gesteigert hat; es scheint übrigens daraus hervorzugehen, dafs die Spannung hier nicht sowohl in einem Druck von innen, als vielmehr in einer Tendenz der Theile sich von einander zu entfernen bestehen mufs. Da das Kreuz in jeder Richtung, welche parallel angeschliffen ist, sich gleichmäfsig zeigt, so beweist diefs, dafs diese Körper eine ziemlich regelmäfsige Kugelform haben und nicht faselförmig sind, wie sie beim erstem Anblick erscheinen.

Der Unterschied zwischen jener bekannten Erscheinung und der hier beschriebenen besteht also wohl hauptsächlich darin, dafs dieselbe dort von der äufseren Gestalt des erkalteten Glases, hier aber von dem heterogenen Körper mitten im Glase abhängig ist. Da nun wie gesagt die Wirkung in diesem Fall wohl wegen der Kleinheit der undurchsichtigen Punkte nur schwach ist, so kann sie im Apparat, indem man ein Gypsblättchen vor dem Glase anbringt, durch die chromatische Polarisation, sehr viel schöner und auffallender gemacht werden.

Luftblasen erzeugen im Glase natürlich nicht jene Spannung, also auch nicht jene Erscheinung; ferner fand ich, dafs zufällig ins Glas gekommene Steinchen dieselbe gewöhnlich nicht veranlassen, doch in einem Falle bemerkte ich eine Spur davon, und ist es dann wohl von dem Grad der Flüssigkeit abhängig, bei welchem diese Körper in die Masse eingedrungen sind, und ob sie sich beim Erkalten anders wie das Glas zusammengezogen haben.

IX. *Neue Mineralien aus Norwegen, beschrieben von P. H. Weibye; analysirt von N. J. Berlin, K. A. Sjögren und J. B. von Borck.*

(Erster Theil.)

1. Tritomit.

Der Name ist aus dem Griechischen Worte τριτομος entlehnt, weil das Mineral beim Zerschlagen des Muttergesteines stets einen dreiseitigen Durchschnitt zeigt.

Krystallsystem hemiëdrisch-tesseral. Die Krystalle sind Tetraëder; die Flächen derselben sind aber matt und stets mit einer rothbraunen Rinde überzogen.

Theilbarkeit nicht wahrnehmbar. Bruch muschlig. Die Bruchflächen zeigen metallischen Glasglanz. — Sehr spröde.

Farbe dunkelbraun. Undurchsichtig, bis in den Kanten durchscheinend. Strich schmutzig gelblich grau.

Härte zwischen Feldspath und Apatit. Spec. Gew. = 4,16 — 4,66.

Vor dem Löthrohre brennt der Tritomit sich weifs, bläht sich etwas auf und bekommt Risse, zuweilen berstet er in Stücke, die mit Heftigkeit umhergeworfen werden. Im Kolben giebt er Wasser und reagirt schwach auf Fluor. Von Borax wird er in der äufseren Flamme zu einem rothgelben Glase aufgelöst, welches beim Erkalten fast farblos wird.

Pulverisirt wird er von Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung und Abscheidung gallertförmiger Kieselsäure zersetzt.

Vorkommen. Ich habe den Tritomit bisher nur auf der Insel Lamö bei Brewig als einzelne eingewachsene Krystalle und von Leucophan, Mosandrit, Katapleiit u. s. w. begleitet im grobkörnigen Syenite angetroffen.

Zusammensetzung. Der Tritomit ist von Berlin analysirt worden; die geringe Menge des seltenen Minerals

liefs aber nur eine approximative Analyse zu. Spec. Gew. der Probe = 4,24.

Kieselsäure	20,13
Ceroxyd	40,36
Lanthanoxyd	15,11
Kalkerde	5,15
Thonerde	2,24
Yttererde	0,46
Talkerde	0,22
Natron	1,46
Eisenoxydul	1,83
Mangan, Kupfer Zinn, Wolfram } . .	4,62
Glühverlust	7,86
	99,44.

Ceroxyd und Lanthanoxyd wurden durch verdünnte Salpetersäure geschieden. Dafs das Cerium ganz oder zum gröfsten Theil als Oxyd anwesend war, zeigte die starke Chlorentwickelung beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure.

Der Tritomit scheint demnach ein wasserhaltiges Drittel-Silicat von Ceroxyd, Lanthanoxyd und Kalkerde zu seyn.

2. Katapleiit.

Der Name bezieht sich auf das Vorkommen des Minerals, indem es stets von mehreren seltenen Mineralien begleitet wird (*κατα, πλειον*).

Krystallform, wahrscheinlich klinorhombisch. Nur unvollkommene Krystalle kommen vor, die aus einer Säule, von etwa 120° mit einer um 120° schief aufgesetzten basischen Fläche bestehen; zuweilen findet man auch Spuren mehrerer verticalen Flächen.

Theilbarkeit vollkommen nach der basischen Fläche; gewöhnlich findet man eine krummschalige Absonderung, die gar nicht mit dem krystallinischen Bruche verwechselt werden darf. Bruch splittrig. Die Krystallflächen matt bis

wenig glänzend; die Bruchflächen matt und die Theilungsflächen theils matt, theils schwach glasglänzend.

Farbe licht-gelblichbraun; undurchsichtig bis nur schimmernd. Strich isabellgelb.

Härte etwa wie Feldspath. Spec. Gew. = 2,8.

Für sich in der Zange schmilzt der Katapleiit leicht zu einem weifsen Email; in Borax löst er sich schwer zu einem klaren, farblosen Glase auf. Kobaltsolution färbt ihn blau. Pulverisirt, wird er nach kurzer Zeit von Chlorwasserstoffsäure zersetzt ohne zu gelatiniren.

Vorkommen. Das Mineral kommt in einem grobkörnigen Syenite auf der Insel Lamö (Lamanskjaer) bei Brewig vor und ist stets von Mosandrit, Leucophan, Zirkon, Aegirin, Tritomit u. s. w. begleitet.

Zusammensetzung. Der Katapleiit ist von Sjögren untersucht worden. Die für die Analyse angewandten Stücke hatten die angeführten Eigenschaften. Specifisches Gewicht = 2,79 — 281.

	I.	II.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,83	46,52		24,15
Zirkonerde	29,81	29,33	7,72	8,37
Thonerde	0,45	1,40	0,65	
Natron	10,83	10,06	2,58	
Kalkerde	3,61	4,66	1,33	4,02
Eisenoxydul	0,63	0,49	0,11	
Wasser	8,86	9,05		8,04
	101,02.	101,51.		

In der ersten Analyse wurde das Mineral mittelst Säure, in der zweiten mittelst kohlensauren Natrons aufgeschlossen. In beiden Fällen mufste die Kieselsäure mit Alkali umgeschmolzen werden, um alle Zirkonerde auszuziehen. Die Zirkonerde hielt ein wenig Eisen und Alkali zurück, daher der Ueberschufs.

Die Zusammensetzung des Katapleiits kann also durch die Formel

$$3\left.\begin{matrix}\dot{Na}\\ \dot{Ca}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+\dddot{Zr}^2\dddot{Si}^3+6\,Aq.$$

repräsentirt werden.

Nebenbei mufs bemerkt werden, dafs die Erde in dem Katapleiite hier Zirkonerde genannt worden ist, weil dieselbe mit der Erde im Zirkon von Fredrikswaern vollkommen übereinstimmt. Beide weichen aber in ihrem Verhalten gegen gewisse Reagentien ziemlich von dem ab, was von der Zirkonerde in den Handbüchern angegeben wird, wie auf einer andern Stelle gezeigt werden wird. In wiefern die Erde im Katapleiit Norerde seyn könne, läfst sich wohl schwerlich bestimmen, da das chemische Verhalten und die Reaction der letzteren unbekannt sind.

3. Atheriastit.

Der Name ist aus dem Griechischen Worte ἀθεριαστος, d. h. nicht beobachtet, entlehnt, weil das Mineral lange als Skapolith angesehen worden ist.

Krystallform tetragonal. Die Grundgestalt ist ein Octaëder (Fig. 16. Taf. I.) mit dem Endkantenwinkel von etwa 135°: dazu kommen noch das erste und das zweite quadratische Prisma.

Der Habitus der Krystalle ist kurz und dick prismatisch, und Kanten wie Ecken sind gewöhnlich wie geflossen; daher häufig nur gerundete Körner.

Theilbarkeit vollkommen nach dem zweiten quadratischen Prisma; Bruch uneben und splittrig. Die Krystallflächen sind eben und glatt, aber nicht glänzend; die Bruchflächen sind matt, höchstens schimmernd.

Farbe spangrün, gewöhnlich etwas schmutzig. Strich grünlichgrau. Undurchsichtig.

Für sich in der Zange schwillt der Atheriastit in der Löthrohrflamme an, bläht sich auf nach den Theilungsflächen und schmilzt dann sehr leicht zu einem dunkelbraunen Glase. Obschon fein gepülvert, wird er wenig von Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Vorkommen. Der Atheriastit kommt in einer auflässigen Eisengrube (Näs-grube) bei Arendal, in einem granitischen Gesteine mit schwarzem Granat und Keilhauit vor.

Zusammensetzung. Die Analyse von Berlin ergab:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	38,00		19,73
Thonerde	24,10		11,25
Kalkerde	22,64	6,47	
Talkerde	2,80	1,10	8,81
Eisenoxydul	4,82	1,07	
Manganoxydul	0,78	0,17	
Wasser	6,95		6,22
	100,09.		

Die Farbe des Minerals zeigt einen Gehalt an Eisenoxydul an. Wenn alles Eisen als Oxydul vorhanden gedacht wird, kann aus der angeführten Analyse nur die Formel

$$4\dot{r}^3\dddot{Si} + 5\dddot{Al}\dddot{Si} + 9\dot{H}$$

gezogen werden. Wenn man dagegen annimmt, dafs das Eisen als Oxyd und Oxydul vorhanden sey in dem Verhältnifs, dafs dadurch r : R = 2 : 3, so resultirt die Formel

$$2\dot{r}^3\dddot{Si} + 3\dddot{Al}\dddot{Si} + 4\dot{H},$$

welche wohl eine wahrscheinlichere ist.

4. Eudnophit.

Der Name (aus *ευ* und *δνοφος*) bezieht sich auf die schönen nebeligen Zeichnungen des Minerals.

Krystallsystem rhombisch. Die sehr seltenen Krystalle (Fig. 17. Taf. I.) bestehen nur aus der rhombischen Säule *d*, einem horizontalen Prisma *o* und der Längsfläche *s*, mit Spuren der basischen Fläche. Die Winkelmessungen ergeben

$$d - d = 130^\circ$$
$$d - s = 120^\circ$$
$$o - d = 130^\circ$$

Theilbarkeit vollkommen nach der basischen Fläche; weniger vollkommen nach der Quer- und der Längsfläche.

Bruch eben, ins Splittrige. — Die Oberfläche der Krystalle matt bis schwach glänzend und die Theilungsflächen etwas perlmutterartig-glänzend. Kleine Körner und derbe Stücke ohne regelmäfsige Krystallform, häufig stark und zuweilen federartig gestreift.

Farbe weifs ins Graue und Braune, häufig nebelig nuancirt. Strich weifs. Durchsichtig bis nur in den Kanten durchscheinend.

Härte zwischen Feldspath und Apatit. Specifisches Gewicht = 2,27.

In der Löthrohrflamme schmilzt der Eudnophit zu einem farblosen, klaren Glase. Im gepulverten Zustande wird er von Chlorwasserstoffsäure unter Gallertbildung zersetzt.

Vorkommen. Der Eudnophit findet sich bisher nur auf der kleinen Insel Lamö bei Brewig, in einem sehr grobkörnigen Syenite mit Leucophan, Mosandrit u. s. w.

Zusammensetzung. Nach den Analysen von v. Borck (I.) und Berlin (II.) enthält der Eudnophit:

	I.	II.
Kieselsäure	54,93	55,06
Thonerde	25,59	23,12
Natron	14,06	14,06
Wasser	8,29	8,16
	100,87.	100,41.

Diefs giebt ganz genau die Formel des Analcims

$$\dot{Na}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}^2 + 6\dot{H};$$

der Eudnophit ist also eine dimorphe Abänderung des Analcims.

X.

X. *Ueber den Hyposklerit von Arendal; von C. Rammelsberg.*

Mit dem Namen Hyposklerit hat Breithaupt ein feldspathähnliches Mineral von dem genannten Fundorte bezeichnet, welches erst vor Kurzem durch Hermann chemisch untersucht worden ist [1]). Das Resultat dieses Chemikers ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth; einerseits wegen eines 2 Proc. des Minerals betragenden Cer- und Lanthanoxydgehalts, und sodann, weil danach der Hyposklerit, obschon seine Krystallform die der ein und eingliedrigen Feldspäthe ist, dennoch nicht das allen Feldspathgattungen gemeinsame Sauerstoffverhältnifs von 1 : 3 zwischen den Alkalien und der Thonerde hätte, sondern das von 1 : 2. Hermann giebt nämlich folgende Zusammensetzung des Minerals an:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	56,43	29,27
Thonerde	21,70	10,35
Eisenoxyd	0,75	
Manganoxydul	0,39	4,96
Ceroxydul und Lanthanoxyd	2,00	
Kalkerde	4,83	
Talkerde	3,39	
Natron	5,79	
Kali	2,65	
Glühverlust	1,87	
	99,80.	

Da das Sauerstoffverhältnifs von $\dot{R}$, Thonerde und Säure ziemlich genau $= 1:2:6$ ist, so könnte man dem Hyposklerit darnach die Formel $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 2 \dddot{Al} \dddot{Si}^2$ geben, welche 1 At. des zweiten Gliedes weniger enthält als der Leucit.

Ich habe Hermanns Versuche mit einem Hyposklerit

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 396.

wiederholt, den Hr. Breithaupt mir schon vor längerer Zeit übergeben hatte. Das Mittel von drei nahe übereinstimmenden Analysen, von denen zwei mit kohlensaurem Natron, eine mit Fluorwasserstoffsäure, ist:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	67,62		35,13
Thonerde	16,59	7,75	8,44
Eisenoxyd	2,30	0,69	
Kalkerde	0,85	0,24	3,51
Talkerde	1,46	0,57	
Natron	10,24	2,62	
Kali	0,51	0,08	
Glühverlust	0,69		
	100,26.		

Hiernach läfst sich Hermanns Resultat nicht wohl auf den wahren Hyposklerit beziehen, obgleich die von ihm gegebene krystallographische und sonstige Charakteristik ihm entsprechen. Von Cer und Lanthan fand sich keine Spur.

Das spec. Gewicht des Minerals ist:

nach Breithaupt $= 2,61$
nach meinen Wägungen $= 2,63 - 2,66$
nach Hermann $= 2,66$.

Im Allgemeinen führt meine Analyse zu dem Resultat, dafs der Hyposklerit in seiner Zusammensetzung mit dem *Albit* identisch sey. Allein streng genommen ist das Sauerstoffverhältnifs nicht $= 1:3:12$, sondern $= 1,25:3:12,5$, d. h. es deutet darauf hin, dafs der Feldspathverbindung ein wenig eines Bisilikats der Basen $\dot{R}$, wahrscheinlich *Augit*, beigemengt sey, dem ich auch die dunkle grünlichschwarze Färbung eines Theils der Hyposkleritmasse zuzuschreiben geneigt bin.

In diesem gewifs sehr wahrscheinlichen Fall bestände die untersuchte Probe aus:

Feldspath.		Augit.	
Kieselsäure	64,85	Kieselsäure	2,77
Thonerde	16,59	Eisenoxydul	0,81
Eisenoxyd	1,40	Kalkerde	0,63
Kalkerde	0,22	Talkerde	0,92
Talkerde	0,54		5,13.
Natron	10,24		
Kali	0,51		
Glühverlust	0,69		
	95,04.		

Sie enthielt also 5 Proc. beigemengten Augit. Der Feldspath selbst aber besteht in 100 aus:

Kieselsäure	68,23
Thonerde	17,46
Eisenoxyd	1,47
Kalkerde	0,23
Talkerde	0,57
Natron	10,77
Kali	0,53
Glühverlust	0,74
	100.

Diefs ist ganz die Mischung des *Albits*, dessen Form und sonstige Eigenschaften der Hyposklerit theilt, weshalb ich glaube, dafs dieser keine besondere Stelle im System einnimmt.

XI. *Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar und Rauschgelb;* *von Hrn. Geh. Hofrath Hausmann.*

(Aus den *Nachrichten* von der G. A. Universität und der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 1850. No. 1.)

Bekanntlich stellt sich die *arsenige Säure* sowohl krystallinisch als auch amorph dar. Diese isomerischen Zustände unterscheiden sich nicht blofs durch das verschiedene äufsere Ansehen und die abweichenden physikalischen Merkmale, sondern auch durch ein verschiedenes chemisches Verhalten, namentlich in Ansehung der Lösbarkeit im Wasser. Die amorphe arsenige Säure ist im frischen Zustande ein vollkommenes Glas, ausgezeichnet durch muschligen Bruch, Glasglanz und Durchsichtigkeit; und wie gewöhnlich zwischen amorphen und krystallinischen Modificationen einer Substanz Differenzen im specifischen Gewichte und in der Härte sich bemerklich machen, so werden solche auch bei den arsenigen Säuren wahrgenommen. Karsten, der besonders genaue Untersuchungen über das eigenthümliche Gewicht einer bedeutenden Anzahl von einfachen Körpern und Verbindungen angestellt hat, bestimmte das specifische Gewicht des durch Sublimation erhaltenen, reinen Arsenikglases zu 3,7026, wogegen er das eigenthümliche Gewicht der durch Digestion des Arseniks mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser dargestellten Säure, 3,7202 fand[1]). Ein gröfserer Unterschied zeigt sich in Ansehung der Härtegrade; denn während die Härte des frischen Arsenikglases der des Kalkspaths gleichkommt, und dieselbe wohl noch etwas übertrifft, erhebt sich dagegen die Härte der krystallinischen arsenigen Säure in ausgebildeten Krystallen kaum über die des Gypsspathes, und erreicht in anderen

1) Neues Jahrbuch d. Chemie u. Physik v. Schweigger-Seidel. Bd. V. S. 418.

Varietäten oft nur einen zwischen Steinsalz und Gypsspath liegenden Grad.

Die arsenige Säure findet sich zuweilen in der Natur. Wenn sie früher hin und wieder mit dem ihr sehr ähnlichen *Pharmakolithe* verwechselt wurde, so haben sich später, nachdem sie in den Mineralogien genauer von letzterer Substanz unterschieden und oft mit dem Namen *Arsenikblüthe* bezeichnet worden, dadurch Irrthümer in ihre Charakteristik geschlichen, dafs man die Eigenschaften der *krystallinischen* und *amorphen* arsenigen Säuren nicht unterschied. Hieraus erklären sich namentlich die entsprechenden Angaben des specifischen Gewichtes und der Härte, die sich selbst noch in den neusten Mineralogien finden. Von Kobell giebt in den Grundzügen der Mineralogie von 1838 die Härte der arsenigen Säure zu 3,5 an, welches der gröfsten Härte des Arsenikglases entspricht. Die neueste Bearbeitung des physiographischen Theils der Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs von Mohs durch Zippe v. J. 1839 enthält die von Roger und Dumas herrührende Angabe des specifischen Gewichtes = 3,698, welche sich auf das durchsichtige Arsenikglas bezieht, wogegen die Angabe der Härte = 1,5 auf die weicheren Abänderungen der krystallinischen arsenigen Säure pafst. Diese Bestimmungen sind in mehrere andere neuere Mineralogien übergegangen. Breithaupt setzt im vollständigen Handbuche der Mineralogie v. J. 1841 die Härte zu 3 bis 4 an, welches der Härte von 2,5 — 3 bei Mohs entspricht, und sowohl auf die härteste Abänderung der krystallinischen, als auch auf die amorphe arsenige Säure pafst. Die von ihm angeführte Angabe des specifischen Gewichtes bezieht sich dagegen nur auf letztere. Fuchs legt in der Naturgeschichte des Mineralreichs von 1842 der arsenigen Säure Kalkspathhärte bei, welche die des Arsenikglases ist, aber von der krystallinischen Säure nicht erreicht wird. Haidinger giebt in dem Handbuche der bestimmenden Mineralogie v. J. 1845 die Härte zu 1,5 an, und bestimmt die Gränzen des specifischen Gewichtes zu 3,6 — 3,8, in welche die eigenthüm-

chen Gewichte sowohl der krystallinischen, als auch der amorphen arsenigen Säure fallen. Ich mufs bekennen, dafs auch in der neuen Ausgabe meiner Mineralogie, bei der Charakteristik der Arsenikblüthen, der wesentliche Unterschied der krystallinischen und armorphen arsenigen Säure nicht berücksichtigt worden.

Die *Arsenikblüthe,* welche in der Natur gewöhnlich als ein secundäres Gebilde auf Gängen vorkommt, welche Arsenik und arsenikalische Erze führen, gehört in ihren mehrsten Abänderungen zur krystallinischen arsenigen Säure; denn wenn gleich rein ausgebildete Krystalle äufserst selten gefunden werden, so ist doch in dem blättrigen, strahligen und haarförmigen Vorkommen, die krystallinische Natur mehr oder weniger deutlich zu erkennen. Nur die schlackige Varietät, welche in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg sich gefunden hat[1]), und vielleicht auch einige an anderen Orten sich findende stalaktitische Abänderungen, dürften wohl zur amorphen arsenigen Säure gehören. Diese wird, etwa unter dem Namen *Arsenikglas,* künftig im Systeme von der *Arsenikblüthe* als besondere Mineral-Species zu trennen seyn, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem der *Opal* vom *Quarz* im Mineralsysteme getrennt aufzuführen ist. Die leichtere Lösbarkeit im Wasser und die bedeutendere Härte bieten für das *Arsenikglas*, abgesehen von dem Mangel krystallinischer Bildung, bestimmte Charaktere dar.

Aufser den in arseniger Säure bestehenden Producten, welche durch metallurgische Processe absichtlich erzeugt werden, bildet sich diese Substanz zuweilen auch beiläufig bei Hüttenprocessen, sowohl krystallinisch, als auch in amorpher Form. Mehr und weniger vollkommen ausgebildete Krystalle entstehen nicht selten bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte, wie solches u. A. auf den Hütten zur Ocker bei Goslar und bei St. Andreasberg der Fall ist. Auch kommen Krystalle zuweilen in

1) Siehe meine norddeutschen Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde. Bd. IV. (1810) S. 85.

dem Mauerwerke von Oefen vor, in welchen arsenikalische Erze oder solche verschmolzen werden, mit welchen zufällig Arsenik enthaltende Erze vermengt sind; wie ich solche u. A. von der St. Andreasberger Silberhütte und der Riechelsdorfer Kupferhütte besitze, auf welcher letzteren die arsenige Säure in den oberen Theilen der Schieferöfen auch wohl fasriger Form sich findet. Bei dem Rösten arseniger Hüttenproducte entstehet zuweilen auch Arsenikglas in rindenförmigen und stalaktitischen Gestalten [1]).

Die merkwürdigste Eigenschaft der arsenigen Säure besteht unstreitig darin, dafs sie als amorpher Körper, ohne eine Mischungsänderung zu erleiden, und ohne den rigiden Zustand zu verlieren, eine Umwandlung erfährt, wodurch sie ein ganz anderes Ansehen erhält. Es ist eine längst bekannte Erscheinung, dafs das vollkommen klare Arsenikglas allmälig entglaset und dem Porzellane ähnlich wird. Der zuvor farbenlose Körper wird weifs, die Durchsichtigkeit verschwindet, indem der Körper zuletzt ganz opak wird. Der lebhafte und reine Glasglanz verwandelt sich in einen schwächeren Glanz, der dem Wachsartigen hinneigt. Nach den Untersuchungen von Taylor[2]) und Guibourt[3]) vermindert sich dabei das eigenthümliche Gewicht. Der erstere fand das des durchsichtigen Glases 3,798 des undurchsichtigen dagegen 3,529. Der Letztere bestimmte das specifische Gewicht des durchsichtigen Arsenikglases zu 3,7385, des undurchsichtigen 3,695. Mit der erlittenen Auflockerung ist eine mehr oder weniger bedeutende Verminderung der Härte verbunden. Jene kann soweit gehen, dafs das feste Glas in eine zerreibliche Masse sich verwandelt, wobei der Bruch erdig wird und der Glanz ganz verschwindet.

1) Vgl. meine Bemerkungen über die Form, Structur und Bildung der Krystalle des weifsen Arseniks, in v. Moll's Ephemeriden der Berg- und Hüttenkunde. Bd. II. Lief. 1. S. 22 ff.; so wie mein *Specimen Crystallographiae metallurgicae*, i. d. *Comment. Soc. reg. scient. Gott. recent. Vol. IV. p.* 85. §. 34.

2) *Phil. Mag. T. IX.* 482.

3) *Journ. de. Chim. méd. II.* 55.

Fuchs hat in seiner schönen Arbeit über den Amorphismus die Vermuthung geäufsert, dafs die glasige arsenige Säure darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliert, weil sie sich allmälig in eine krystallinische Masse verwandele [1]). Entschiedener hat derselbe diese Meinung in seiner Naturgeschichte des Mineralreichs S. 250 ausgesprochen, wo sich die Bemerkung findet: dafs die amorphe arsenige Säure mit der Zeit weifs, undurchsichtig und porzellanartig wird, auch zum Pulver zerfällt, indem sie, wiewohl kaum kenntlich, krystallinisch wird. Um zu sehen, ob an dem umgewandelten Arsenikglase etwas Krystallinisches erkannt werden könne, habe ich die aufgelockerte Rinde desselben unter einer etwa 400 fachen Vergröfserung betrachtet, aber keine Spur bestimmter krystallinischer Bildung daran wahrnehmen können. Wenn nun gleich diese Beobachtung gegen jene Ansicht zu sprechen scheint, so bin ich doch vor Kurzem auf eine eben so ausgezeichnete als überraschende Weise von der Richtigkeit derselben überzeugt worden. Im Jahre 1835 erhielt ich von der Silberhütte bei St. Andreasberg durch die Güte des Hrn. Hüttenmeisters Seidensticker, dem das dortige Arsenikwerk seine treffliche Einrichtung verdankt, ein Probestück des daselbst fabricirten Arsenikglases von etwa 2 Cubikzoll Gröfse, welches von demselben gleich nach dem Oeffnen des noch warmen Apparates eigenhändig ausgeschlagen und sogleich verpackt worden war, um es mir möglichst unberührt zukommen zu lassen. Das Stück hatte, als ich es erhielt, frische, muschlige Bruchflächen, ohne eine Spur von etwas Krystallinischem; es war durchsichtig und farbenlos und von durchaus glasartigem Ansehen. Es wurde von mir in ein durch Papier verschlossenes Glas gelegt und in einer Schieblade meiner metallurgischen Sammlung, die sich neben meinem Wohnzimmer in einem trockenen Locale befindet, aufbewahrt. Es verging eine längere Zeit, ohne dafs ich Veranlassung fand, jenes Stück wieder zur Hand zu nehmen. Als aber dieses

1) N. Jahrb. der Chem. und Phys. v. Schweigger-Seidel. Bd. VII. S. 429.

vor einigen Jahren geschah, hatte sich das äufsere Ansehen des Arsenikglases auffallend verändert. Nicht allein war die Hauptmasse porzellanartig geworden, sondern es hatte auch an zwei entgegengesetzten Seiten die der Oberfläche zunächst befindliche Masse den rein muschligen Bruch eingebüfst, und statt dessen bis auf ein Paar Linien Tiefe, eine dünnstängliche Absonderung angenommen, wobei die Oberfläche rauh und hin und wieder aufgeborsten erschien. Diese Veränderung erregte mein Erstaunen; aber wie sehr wurde diefs gesteigert, als ich vor wenigen Wochen jenes Stück einmal wieder betrachtete, und nun nicht allein die dünnstängliche Bildung weiter fortgeschritten fand, indem sie an manchen Stellen bis auf 4 franz. Linien eingedrungen ist, sondern sogar die eine frei liegende Oberfläche der stänglichen Masse mit einer grofsen Anzahl gröfserer und kleinerer, zum Theil sehr deutlicher octaëdrischer Krystalle besetzt fand! Unter den Krystallindividuen haben manche die Gröfse einer halben franz. Linie. Sie sind zu kleinen Büscheln vereinigt, wodurch die ganze Oberfläche ein drusiges, zerborstenes, hin und wieder aufgeblähtes Ansehen erhalten hat. Die stänglich abgesonderten Stücke der darunter befindlichen Rinde, welche gegen die Oberfläche senkrecht stehen, verlaufen in die sie berührenden Krystalle, deren Gruppen wie aus der Oberfläche hervorgetrieben erscheinen. Die Krystalle sind weifs wie die übrige Masse, aber stärker glänzend und durchscheinender als diese.

Eine solche Umwandlung des Arsenikglases in eine krystallinische Masse, ja sogar in völlig ausgebildete Krystalle, gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Beispielen der Moleculbewegungen bei rigidem Aggregatzustande, und ist um so auffallender, da dem Anscheine nach keine äufsere Veranlassung dabei zum Grunde liegt, und keine Mischungsänderung in ihrem Gefolge ist, sondern allein die Tendenz der amorphen Masse, aus dem Zustande der Spannung in den des ruhigen, dauernden Gleichgewichtes, das den krystallinischen Zustand charakterisirt, überzugehen, die klein-

sten Theile in Bewegung setzt. Auch giebt jene auffallende Umwandlung einen Beweis, dafs die Länge der Zeit zuweilen etwas bewirkt, was die Natur in kurzer Frist nicht hervorzubringen vermag: eine Wahrheit, welche in der Naturforschung überhaupt, zumal aber in der Geologie, besondere Berücksichtigung verdient.

In einem späteren Jahre erhielt ich auf der Silberhütte bei St. Andreasberg ein Stück Arsenikglas von völlig frischer Beschaffenheit, welches in meiner Sammlung neben dem zuvor beschriebenen Stücke aufbewahrt wurde. Es hat jetzt ebenfalls ein porzellanartiges Ansehen angenommen, aber eine völlig glatte Oberfläche behalten. Um die innere Beschaffenheit zu untersuchen, wurde jenes Stück durchgeschlagen. Das Innere ist noch vollkommen glasig, und nur das Aeufsere verändert. Dabei ist es aber auffallend, dafs die von Aufsen nach Innen fortschreitende Umänderung an verschiedenen Stellen sehr abweichend eingedrungen ist. An einem Theile der Oberfläche ist die Stärke der umgeänderten Rinde kaum mefsbar; wogegen an anderen Stellen die porzellanartige Masse, in welcher der früher grofsmuschlige Bruch in einen kleinmuschligen, theilweis unebenen, verwandelt worden, ein Paar Linien dick ist. Dabei zeigt sich die Begränzung derselben nach Innen sehr unregelmäfsig. Es scheint hieraus zu folgen, dafs in der sehr gleichartig erscheinenden Masse des Arsenikglases doch gewisse Verschiedenheiten des Aggregatzustandes vorhanden sind, welche ein ungleiches Fortschreiten der Entglasung bewirken. Auch mag es darin, so wie in anderen befördernden oder hemmenden Umständen liegen, dafs überhaupt die Gröfse der Umwandlung des Arsenikglases nicht allein von der Zeitdauer abhängig ist. Denn es mag wohl oft das Arsenikglas ein höheres Alter erreichen, als das oben beschriebene Stück in meiner Sammlung gegenwärtig hat, ohne eine so auffallende Umänderung zu zeigen, als von mir an jenem wahrgenommen worden.

Vorstehende Beobachtungen über die arsenige Säure veranlafsten mich, einige Versuche anzustellen, um das Verhalten des *krystallinischen Schwefelarseniks* zu dem aus Arsenik und Schwefel bestehenden *Glase* näher kennen zu lernen. Das natürliche *Realgar* besitzt die Eigenschaft, nicht zum Glase zu schmelzen, sondern im Erstarren zu krystallisiren. Zu den Schmelzversuchen wandte ich derbes Realgar von Tajowa in Ungarn an. Ueber einer Spirituslampe kommt es sogleich in Flufs. In einem eisernen Löffel geschmolzen, zieht es sich bei dem Erstarren stark zusammen, und bildet einzelne, mit Krystallspitzen besetzte, kleine Drusen. Wird es in der Glasröhre geschmolzen, so entsteht bei dem Erstarren eine tiefe Concavität. Die das Glas unmittelbar berührende Rinde nimmt ein fasriges Gefüge an, mit senkrechter Richtung der Fasern gegen die äufsere Begränzung; wogegen der innere Raum sich mit kleinen Krystallen auskleidet, an welchen das klinorhombische System sich mehr und weniger deutlich zu erkennen giebt. Um zu sehen, ob nicht durch längeres Schmelzen der krystallinische Zustand in einen glasigen verwandelt werden könne, erhielt ich eine Masse Realgar in einer mit einem Korke verschlossenen Glasröhre vier Stunden lang im Flufs; es bildeten sich indessen bei dem Erstarren auf gleiche Weise Krystalle. Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so deutlicher und gröfser werden die Krystallindividuen; aber selbst eine durch Ausgiefsen der geschmolzenen Masse in Wasser bewirkte plötzliche Erstarrung vermag die krystallinische Beschaffenheit nicht zu vernichten. Diese Beobachtungen veranlafsten Hrn. Hofrath Wöhler, künstliches Realgar durch Zusammenschmelzen von 1 As und 2 S darzustellen, welches sich eben so zeigte, als die durch Schmelzung des natürlichen Realgars erhaltene Masse.

Durch Hrn. Hüttenmeister Seidensticker erhielt ich ein durch Sublimation von Arsenik und Schwefel erzeugtes Product, welches in der äufseren Farbe, der Farbe des Pulvers, und im Bruchansehen dem natürlichen Realgar ähnlich ist. In kleinen Drusenhöhlen besitzt es Krystalle,

die aber bei genauer Betrachtung unter der Lupe sich als reguläre Octaëder, als Krystalle von arseniger Säure ausweisen, welche durch Schwefelarsenik gefärbt sind. Dieses Product nimmt, wenn es in einer Glasröhre geschmolzen wird, keine krystallinische Beschaffenheit an, wiewohl es auch nicht glasig wird. Der Bruch bleibt unvollkommen muschlich oder uneben, und wenig fettartig glänzend. Die Masse zieht sich zusammen, berstet auf, zeigt aber keine Spur von Krystallisation. Auf der concaven Oberfläche machen sich sehr kleine weifse, glänzende Krystalle von arseniger Säure bemerklich.

Das in den Handel kommende *rothe Arsenikglas*, welches auch mit dem Namen *Realgar* belegt wird, zeigt schon durch seine verschiedene Farbe, dafs das Verhältnifs des Arseniks zum Schwefel in ihm, ein schwankendes ist, wie solches auch bei den bekannten Bereitungsarten nicht wohl anders seyn kann. Es hat einen vollkommen- und grofsmuschligen Bruch, einen zuweilen in das Fettartige neigenden Glasglanz, und ist nur an den Kanten durchscheinend. Sein specifisches Gewicht ist stets geringer als das des natürlichen Realgars. Wenn dieses nach Karsten's Bestimmung = 3,5444, so schwankt das eigenthümliche Gewicht von jenem nach meinem, bei einer Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. vorgenommenen Wägungen, zwischen 3,20 und 3,32, indem ich es bei einem Glase von der St. Andreasberger Silberhütte = 3,318, bei einem hier käuflichen, dunkelrothen Arsenikglase = 3,258, und bei einem Glase von schöner hochrother Farbe von Ehrenfriedersdorf = 3,254 fand. Die Härte des rothen Arsenikglases ist dagegen weit gröfser als die des natürlichen Realgars, indem jene der Kalkspathhärte gleichkommt, die Härte des letzteren aber nur 1,5 beträgt. Wird das rothe Arsenikglas geschmolzen, so behält es seine glasige Natur, und zeigt selbst bei sehr langsamer Abkühlung keine Spur von Krystallbildung. Das geringere specifische Gewicht scheint anzudeuten, dafs das im Grofsen dargestellte rothe Arsenikglas gewöhnlich einen gröfseren Schwefelgehalt, als das

natürliche Realgar besitzt. Dieses wird auch dadurch bestätigt, dafs ein dem käuflichen rothen Arsenikglase ähnliches Product durch Zusammenschmelzen von natürlichem Realgar mit Rauschgelb erlangt wird. Ein mäfsiger Zusatz des letzteren bei dem Schmelzen des ersteren, vernichtet die Krystallisations-Tendenz. Uebrigens begründet die Art der Darstellung des rothen Arsenikglases die Vermuthung, dafs auch wohl ein geringer Gehalt von arseniger Säure darin vorhanden ist. Auf jeden Fall sollte man das rothe Arsenikglas mit dem nach einem festen Verhältnisse zusammengesetzten, krystallinischen Realgar nicht für identisch halten; daher auch die Angabe, welche sich noch in den neuern Lehrbüchern der Chemie findet, dafs das Realgar eine glasige Substanz sey, künftig zu berichtigen seyn wird.

Das *Rauschgelb* oder *Auripigment*, welches eine so ausgezeichnet krystallinische, durch den vollkommensten Blätterdurchgang charakterisirte Substanz ist, weicht darin auffallend von dem *Realgar*, mit welchem es in der Natur oft gemengt vorkommt, ab, dafs es durch Schmelzung in einen vollkommen amorphen Zustand übergeht. Das durch Schmelzung des Auripigments erhaltene Glas hat nie die gelbe Farbe des ungeschmolzenen Körpers, sondern ist mehr und weniger hoch roth. Karsten hat aber schon bemerkt, dafs die Ursache der Farbenänderung wohl hauptsächlich in dem veränderten Gefüge liegt[1]. Geschieht die Schmelzung in verschlossenen Gefäfsen, so erhält man ein halbdurchsichtiges Glas von rubin- oder hyazinthrother Farbe, welches sich sowohl durch die höhere Durchsichtigkeit, als auch durch die mehr gelbe Farbe des Pulvers von dem rothen Arsenikglase unterscheidet. Das in einer Glasröhre im Flusse befindliche Auripigment hat bei durchfallendem Lichte eine schöne Rubinfarbe, und zeigt einen phosphorischen Schein, der eben so bei dem Schmelzen des Realgars und rothen Arsenikglases wahrgenommen wird. Hr. Hofrath Wöhler hatte die Güte, mir aus der Präparaten-

1) System der Metallurgie Bd. IV. S. 474.

Sammlung des Akademischen Laboratoriums ein künstlich dargestelltes, vollkommen glasiges, halbdurchsichtiges Auripigment von hyazinthrother Farbe mitzutheilen, welches fein zerrieben, ein citronengelbes Pulver giebt. Das specifische Gewicht desselben fand ich bei der Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. bei einer Wägung 2,762, bei einer zweiten 2,761; wogegen das eigenthümliche Gewicht des natürlichen blättrigen Rauschgelbs nach Karsten 3,459 ist. Die Härte ist der des Kalkspaths gleich = 3, wogegen die Härte des blättrigen Rauschgelbs = 1,5. Das Auripigment entspricht also nicht blofs im stöchiometrischen Verhältnisse der Mischung der arsenigen Säure, sondern erscheint auch darin der letzteren analog, dafs ihm sowohl ein krystallinischer, als auch ein amorpher Aggregatzustand eigen ist, und dafs es im letzteren geringere Dichtigkeit aber gröfsere Härte als im krystallinischen Zustande besitzt. In der Natur scheint das Auripigment nur krystallinisch vorzukommen.

Die arsenige Säure nimmt sowohl im krystallinischen als auch im amorphen Zustande Schwefelarsenik in unbestimmten Mengen auf, und erscheint dadurch in verschiedenen Nüancen roth oder gelb gefärbt. Diese Verbindung, welche wohl nur als ein Gemenge von arseniger Säure mit Realgar oder Auripigment zu betrachten seyn dürfte, kann man an den Krystallen der arsenigen Säure wahrnehmen, welche sich bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte erzeugen, wie ich es namentlich auf der Ockerhütte am Unterharz und in früherer Zeit besonders auch bei dem Rösten des Steins auf der St. Andreasberger Silberhütte beobachtet habe. Das Arsenikglas, welches zu Reichenstein in Schlesien dargestellt wird, ist wegen des dem dortigen Arsenikalkiese innig beigemengten Magnet- oder Schwefelkieses immer durch etwas Schwefelarsenik verunreinigt, und mehr oder weniger stark gelblich gefärbt. Es geht indessen im Handel als weifses Glas, und wird auch — nach einer von dem Hrn. Hüttenmeister Seidensticker

mir mitgetheilten Bemerkung — weifs, sobald es die Durchsichtigkeit verliert. Absichtlich wird für den Handel ein *gelbes Arsenikglas* durch Sublimation von Arsenikmehl mit etwas Schwefel dargestellt [1]). Das von mir unter dem Namen *schlackiges Rauschgelb* beschriebene Mineral [2]), welches als secundäres Gebilde in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg vorgekommen ist, hat sich jetzt bei genauerer Untersuchung als eine solche Verbindung von arseniger Säure und Schwefelarsenik ausgewiesen, und wird daher künftig bei dem *Arsenikglase* aufzuführen seyn. Ein ganz ähnliches Product ist mir in früherer Zeit bei dem Rösten des Steins auf St. Andreasberger Silberhütte vorgekommen.

XII. *Ueber ein Bimssteinlager bei Marburg. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Hessel.*

Vielleicht interessirt es Ihre Leser zu erfahren, dafs wir bei Marburg in Kurhessen die Eisenbahndämme grofsentheils aus Bimssteinkörnern bauen, welche, vielleicht vor mehr als 2000 Jahren, die Reise aus den Gegenden des Laacher-Sees, theils durch die Luft, theils zu Wasser (im Lahnflusse) bis in unsere Gegenden gemacht haben. Man kann die Ablagerungen dieser Körner vom Laacher-See (jenseits des Rheins) über Andernach, Neuwied, (Heddersdorf) und über das dortige steile hohe Gebirge des rechten Rheinufers herüber, (Derrdorf, Wölferlingen etc.) bis in unsere Gegenden verfolgen. Die Körner nehmen an Gröfse ab, je weiter man vom Laacher-See aus bis zu uns fortschreitet. Bei Marburg sind die gröfsten gewöhnlich von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Linie Durchmesser, während sie bei Freilingen und Wölferlingen noch $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Zoll Durchmeser haben.

1) Siehe Karsten's System der Metallurgie. Bd. IV. S. 574.

2) Norddeutsche Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde. Bd. IV. S. 84.

Da wo wir die Reste dieses Lagers von Bimssteinauswürfen auf Hochpunkten oder auf steilern Abhängen zwischen Andernach und Freilingen vorfinden, zeigt es sich stets nur in geringer Tiefe unter der Oberfläche des Bodens. Man findet es auf horizontalen Terrassen oder auf horizontalen Hochebenen horizontal gelagert und nur mit etwas Lehm oder lehmartiger Erde bedeckt, so dafs es nur sichtbar wird da, wo durch Wegebauten etc. Einschnitte in den Boden gemacht sind. Man erkennt darin aufser den vorherrschenden Bimssteinkörnern auch Körner, welche allen Uebergängen aus trachytischer Masse bis in Bimsstein entsprechen, ferner schwarze Schlacken, unter denen manche sind, welche eckige Stückchen einer nicht, oder doch nur wenig, veränderten schieferigen Grauwacke oder einiger anderen Felsgesteine einschliefsen, welche die Schlackenmasse in ihrem glühend-flüssigen Zustande eingehüllt haben mufs. Die Bimssteinkörner etc. liegen da in der Regel lose dicht beisammen, ohne dafs man ein eigentliches Bindemittel vorfindet.

Da wo wir die Bimssteinkörner in den gröfseren Flufsthälern finden, wie bei Marburg (Michelbach, Kölbe, Marburg, Coppel, Argenstein, Frohnhausen etc.) sind sie zuweilen untermengt mit feinerem Bimssteinstaub, der an einzelnen Stellen vorherrscht, mit einigen, jedoch selteneren Körnern schwarzer Schlackenauswürfe, ähnlich denen, die bei Wasenach am Laacher-See vorkommen und mit etwas Thon, der mehr oder weniger durch Gehalt an Bimssteinpulver modificirt ist. Zusammenhäufungen dieser Körner, in denen Korn an Korn liegt, bilden im Lahnthale dickere und dünnere Lagen oder Schichten, die auf Thon liegen und mit Thon oder Lehm bedeckt sind, auch öfters in mehrere dicke Schieferlagen vertheilt sind, zwischen denen Schieferlagen von Thon vorkommen.

Diese Thonablagerungen sind zuweilen, bald mehr bald weniger durch kohlige Theile schwarz gefärbt; sie gehen, durch Aufnahme von gröfseren Theilen vermoderter vegetabilischer Substanz, an einzelnen Stellen über in Ablagerun-

rungen von Moderholz, das nicht bituminös ist. — Man findet darin Eicheln, Haselnüsse, männliche Haselnufsblüthen und verschiedene sonst noch näher zu bestimmende Saamenkörner. Auch Abdrücke von Blättern im Thon, selbst Spuren von nicht vollständig vermoderten Blättern sind nicht selten. Die Hauptmasse eines solchen Holzlagers aber sind ganze oder zerbrochene Bäume, (Stämme, Aeste und Zweige so wie Wurzelstücke) von theils harten theils weichen Holzarten, besonders Eichen, Haselnufsbäume etc. Die Holzstücke sind zuweilen mit blauer Eisenerde stellenweise überzogen. Der Flufs hat diese vegetabilischen Theile *in der Regel*, die Bimssteinkörner aber *stets* da abgesetzt, wo er die thonigen Schlammtheile abzusetzen pflegte. Er lagerte aber damals, ebenso wie er es heut zu Tage bei gröfseren Ueberschwemmungen thut, die feineren thonigen Theile gesondert von dem gröberen Sande und diesen gesondert von den gröfseren Geröllen an solchen Stellen ab, an denen die Geschwindigkeit des Wassers nicht mehr grofs genug war, Dinge von der betreffenden Gröfse und dem betreffenden specifischen Gewichte ferner schwebend zu erhalten.

Durch den Vermoderungsprocefs sind die so abgelagerten Pflanzentheile mehr oder weniger verkohlt.

Als besonders merkwürdige Vorkommnisse in unserer Bimsstein führenden Thonablagerung sind zu erwähnen, einzelne Stücke von *Bernstein*[1]), die zwischen den Dörfern Cölbe und Bernsdorf im Ohmthale gefunden worden sind, da wo die Lahnwasser bei Ueberschwemmungen im Ohmthale stromaufwärts fliefsen und gleichfalls Lager von Bimsstein abgesetzt haben.

Ferner verdient Erwähnung der *Backenzahn eines Elephanten*, (*Elephas primigenius*) der wahrscheinlich dieser Ablagerung angehörig aus ihr im Jahre 1846 durch die grofse Fluth an höheren Punkten ausgeschwemmt und in

1) Sein Geruch vor dem Löthrohre weicht etwas ab von dem des Ostsee-Bernsteins, stimmt aber mit dem von anderen Bernsteinen meiner Sammlung überein.

dem Dorfe Gofsfelden abgelagert wurde, wo bei Ueberschwemmungen die gröfseren Geschiebe sich ablagern.

Vielleicht ist auch eine dicht bei Marburg (bei den sogenannten Schrittsteinen) im Niveau der Lahn vorkommende schwarze thonartige Masse, welche im Steingutofen zu einer blasigen sehr porösen Masse schmilzt und in der ich daher, einer bekannten Aeufserung Ehrenberg's zu Folge, die Anwesenheit von Kieselpanzern von Infusorien vermuthete (eine Vermuthung, die durch Eckhard's interessante Beobachtungen bestätigt wurde) mit unserer Bimssteinlagerstätte im Zusammenhang, oder es ist doch vielleicht gerade die Anwesenheit des leichter assimilirbaren Bimssteinpulvers im Lahnthale Ursache, dafs dergleichen Infusorien, welche Kieselerde zu ihrer Exidenz bedürfen, dort leben und der betreffenden Schicht einverleibt werden konnten.

Obgleich mir bisher im Siegthale kein Vorkommen dieser Bimssteinlagerstätte bekannt ist, so lehrt doch ein Blick auf die Karte vom Stromgebiet des Rheins und seine Nebenflüsse, dafs die Bimssteinkörner nicht bis in die Gegend von Marburg (Michelbach, Cölbe, Marburg, Gisselberg, Argenstein, Frohnhausen etc.) gelangen konnten, ohne unterwegs wenigstens die Region der aus Süden kommenden Zuflüsse der Sieg berührt zu haben. Es mufs also auch in der Gegend von Siegen diese Bimssteinablagerung, wenigstens in der Form wie bei Marburg, sich vorfinden.

Einer meiner Zuhörer wird in der Kürze über dieses Vorkommen von Bimsstein bei Marburg dem dafür sich interessirenden Publicum in einer besonderen Abhandlung ausführlichere Mittheilungen machen. Er hat zu diesem Zweck nicht nur die von mir angegebenen, sondern auch andere Beobachtungspunkte bereist und genaue wissenschaftliche Vergleichungen der Bimssteine aus den angeführten Gegenden unternommen. Ich erlaube mir daher auf seine demnächst erscheinende Arbeit aufmerksam zu machen.

Marburg, im November 1849.

XIII. *Ueber den Salzgehalt der Entleerungen Cholerakranker; von L. Güterbock.*

Durch eine Beobachtung, welche ich schon in der Choleraepidemie des Jahres 1848 gemacht hatte (vergl. Archiv für pathol. Anatom. von Virchow und Reichard Bd. II. S. 413), sowie durch eine später bekannt gewordene, gleichlautende von Corenwinder in Lille (*Comptes rendus des séances de l'académie des sciences* 1849) veranlafst, stellte ich während der letzten Epidemie in hiesigem zweiten Cholerahospital, in Gemeinschaft mit dem in demselben als Assistenzarzt fungirenden Dr. Leubuscher, genauere Untersuchungen der Darmentleerungen an, welche besonders das Verhältnifs der feuerbeständigen Salze und namentlich des Kochsalzes in ihnen festzustellen bezweckten. In sieben (meist asphyctischen) Fällen wurden die Stuhlentleerungen, in einem der Inhalt des Ileum nach dem Tode, in vier Fällen die erbrochene Flüssigkeit, in dieser Hinsicht untersucht.

In folgenden Sätzen lassen sich die Resultate dieser Untersuchung näher beleuchten.

1) Am überwiegendsten ist in den Stuhlentleerungen Cholerakranker der Wassergehalt; er beträgt durchschnittlich 98,419 Proc. (in dem von Wittstock[1]) angeführten Fall 97,8 Proc.) während der normale Darmkoth nach Berzelius nur 75,3 Proc. Wasser enthält. Daraus ist auch das geringe specifische Gewicht der Darmentleerungen erklärlich; es schwankte zwischen 1,006 und 1,008. Eine solche Verdünnung zeigt kaum ein Excret des Körpers, selbst der Harn nur in seltenen Krankheitsfällen.

2) Es folgt hieraus, dafs der Gehalt an festen Bestandtheilen ein äufserst geringer ist; er beträgt durchschnittlich 1,581 Proc., nach Corenwinder nicht einmal so viel.

3) Unter den festen Bestandtheilen bilden die feuerbe-

1) Pogg. Ann. Bd. 24.

ständigen Salze den überwiegendsten Theil, durchschnittlich fast $\frac{4}{5}$ derselben, während die organischen Bestandtheile nur etwas über $\frac{1}{5}$ betragen. Dagegen findet im normalen Darmkoth das umgekehrte Verhältnifs statt; hier bilden die organischen Substanzen den Hauptbestandtheil, nach Berzelius $\frac{19}{20}$ der festen Bestandtheile nach H. Rose (Fleitmann) $\frac{9}{10}$. Der Salzgehalt in den Cholerastühlen variirte zwischen 0,809 und 1,992 Proc., während der Gehalt an organischen Substanzen zwischen 0,077 und 0,924 Proc.; am gröfsten war letzterer in dem nach dem Tode aus dem Darm entnommenen Inhalt, doch überwogen auch in diesem Falle die unorganischen Bestandtheile die organischen. Trotz der enormen Verdünnung beträgt der Gehalt der Cholerastühle an feuerbeständigen Salzen im Mittel unserer Analysen noch mehr als der des normalen Darmkoths, nämlich 1,225.

4) Unter den feuerbeständigen Salzen ist in den Cholerastühlen am vorherrschendsten das Chlornatrium; es beträgt durchschnittlich fast die Hälfte, in einigen Fällen sogar fast $\frac{3}{4}$ derselben. *Die Cholerastühle enthalten im Durchschnitt über ein halbes Procent Kochsalz* (genau 0,588; nach Corenwinder etwas weniger 0,417, in dem Falle von Wittstock bedeutend mehr 1,3), während der normale Darmkoth nach Berzellius nur 0,28 Proc. enthält. Hiernach enthalten die Cholerastühle durchschnittlich mehr als doppelt so viel Kochsalz als der normale Darmkoth. Nach der von H. Rose angeführten neusten, von Fleitmann angestellten Analyse der festen Excremente würde dieses Verhältnifs noch ein ungleich gröfseres seyn; denn hier fand sich unter 100 Theilen sämmtlicher Salze nur 0,58 Chlornatrium (Poggendorff's Annalen 1849 Hft. 3.). *Hiernach würden die Cholerastühle sogar hundert Mal so viel Kochsalz enthalten als die normalen Excremente.* In jenen ist die Menge des Chlornatriums in der That so bedeutend, dafs es nach Abdampfen der Flüssigkeit oft schon mit unbewaffnetem Auge an der charakteristischen Krystallform erkannt werden kann.

5) Nächst dem Chlornatrium ist unter den Salzen das kohlensaure Natron am vorwiegendsten. Aufserdem wurde noch phosphorsaure Magnesia und Kalk und eine Spur einer schwefelsauren Verbindung gefunden. Auffallend ist in den Cholerastühlen der Mangel an Kali, welches unter den Salzen der normalen festen Excremente einen Hauptbestandtheil bildet; nach H. Rose (Fleitmann) beträgt Kali und Kalihydrat 22,49 Proc. der Salze, während wir in vier Fällen nur Spuren derselben, und in den anderen gar kein Kali gefunden haben.

6) Die organische Materie der Cholerastühle besteht, wie bekannt, grofsen Theils aus Schleim und Resten von Darmepithelium. Allgemein war bisher die Ansicht verbreitet, dafs sie auch reich an Eiweifs seyen. Sowohl unsere Untersuchungen wie die von Corenwinder haben dieselbe widerlegt. Wir haben entweder gar keine oder nur geringe Spuren von Albumin gefunden, nur in dem Inhalt des Dünndarmes, nach dem Tode entnommen, eine gröfsere Menge, womit auch die Angaben anderer Beobachter übereinstimmen. Masselot (*Gazette medic.* 1849 *No.* 14.) giebt dagegen eine gröfsere Menge von Eiweifs an, und führt die Fälle, in denen sie geringer war oder ganz fehlte, als Ausnahmen oder gelindere Formen auf. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dafs jene zugleich Blut enthielten, da ihre Farbe mit der des Fleischwassers verglichen wird, ein Moment, der bei der Beurtheilung des Eiweifsgehalts wohl zu berücksichtigen ist. Neben dem Eiweifs haben wir fast in allen Fällen, in welchen wir darauf prüften, eine geringe Quantität von Caseïn gefunden, eine bedeutendere in dem nach dem Tode entnommenen Darminhalte, wo die Reaction mit Essigsäure besonders auffällig und charakteristisch gewesen.

7) Die durch Erbrechen entleerte Flüssigkeit reagirt neutral oder schwach sauer (während die Darmentleerungen immer alkalisch sind). Sie ist noch reicher an Wasser als die Darmentleerung; sie enthält über 99 Proc. Wasser, daher auch ihr spec. Gewicht sich dem des reinen

Wassers nähert. Im Durchschnitt betrugen die feuerbeständigen Salze fast die Hälfte der festen Bestandtheile, indessen ist das Verhältnifs zwischen Salzen und organischer Materie nicht so constant wie bei den Darmentleerungen. Ebenso unbeständig zeigte sich das Verhältnifs des Kochsalzes zu den übrigen Salzen, in keinem Falle aber übertraf die Menge des Chlornatriums die der übrigen Salze. Auch der Procentgehalt des Kochsalzes schwankte sehr, von 0,077 bis 0,281. — Eiweifs ist in dem Erbrochenen nicht vorhanden gewesen.

Das Hauptresultat dieser Untersuchungen wäre demnach: dafs *die Darmentleerungen in der Cholera asiatica ungemein wasserreich, sehr reich an unorganischen und arm an organischen Bestandtheilen sind, und eine auffallend grofse Menge Kochsalz enthalten*, wie solche im normalen Darmkoth nicht angetroffen wird. Eiweifs ist in ihnen nur in geringen Mengen oder gar nicht vorhanden. Der Darminhalt scheint während seines Durchgangs durch den Darm eine Veränderung zu erleiden, nicht nur in der Art, dafs das abgestofsene Epithelium, wie bereits nachgewiesen, zerfällt, sondern auch in seiner chemischen Mischung, indem der Inhalt des Dünndarms reicher an organischen Bestandtheilen, an Eiweifs ist, als das durch den *anus* Entleerte.

Die Zunahme des Kochsalzes in den Stuhlentleerungen Cholerakranker hat eine Abnahme desselben in der Flüssigkeit, aus welcher es in den Darm gelangt seyn mufste, nämlich im Blute, vermuthen lassen, wie auch O'Shaughnessy, Royer und Malder gefunden haben wollen. Corenwinder (l. c.) suchte neuerdings diese Ansicht durch seine (freilich höchst ungenau angeführten) Untersuchungen zu bekräftigen. Die plötzliche Abnahme der letzten Epidemie, gegen deren Ende wir uns erst mit dieser wissenschaftlichen Arbeit beschäftigen konnten, hat uns indessen verhindert, uns dieser Untersuchung zu unterziehen, indem wir hierzu nicht die genügende Menge Blut aus dem lebenden Körper erhalten konnten, das Blut aus dem Ca-

daver uns aber nicht maafsgebend für quantitative Untersuchungen erschien.

Wenn aber auch fernere Untersuchungen, namentlich von frisch aus der Ader des lebenden Körpers gelassenem Blute diese Angaben bestätigen sollten, so ist doch bei der enormen Vermehrung des Kochsalzes in der Darmentleerung Cholerakranker, welche, wenn man die gewifs genaueste Analyse der normalen Excremente nach H. Rose dem Vergleich zu Grunde legt, das Hundertfache beträgt, noch ein anderes Moment in Rechnung zu bringen. Nach H. Rose's Untersuchungen (l. c.) wird die gröfste Menge des Chlornatriums durch den Harn aus dem Körper entfernt, und zwar fast 600 Mal so viel als durch die festen Excremente. Da nun die Harnsecretion während der Cholera stockt, so ist es mehr als wahrscheinlich, dafs dieses Salz auch aus dieser Ursache in so grofser Menge in dem Darm ausgeschieden wird. Schon hieraus allein, auch ohne Annahme der noch keineswegs constatirten Verminderung des Chlornatriums im Blute des Cholerakranken würde sich die so auffällige Vermehrung des Kochsalzes in den Cholerastühlen erklären lassen. (Vergl. Journal für practische Chemie XLVIII. 6.)

XIV. *Ueber das Cyan-Titanchlorid; von F. Wöhler.*

(Aus den Göttinger Nachrichten 1850. No. 1.)

In der Abhandlung über das Titan[1]) wurde erwähnt, dafs das Titanchlorid und Cyanchlorid eine bestimmte Verbindung mit einander bilden. Ohne das Daseyn derselben würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben. Sie war es, welche durch ihre Flüch-

1) Nachrichten 1849. No. 12. (Ann. Bd. 78, S. 401.)

tigkeit und Krystallisirbarkeit den Cyangehalt darin verrieth. Es war daher von einigem Interesse auch ihre quantitative Zusammensetzung auszumitteln.

Diese Verbindung entsteht augenblicklich und unter starker Wärme-Entwickelung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet. Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine lockere, gelbe, krystallinische Masse verwandelt.

Das Cyan-Titanchlorid ist citrongelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenoctaëder zu seyn. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird milchweifs, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstöfst. Von Wasser wird es unter heftiger Erhitzung und Entwickelung von Chlorcyangas vollkommen klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Es absorbirt unter starker Erhitzung Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die an feuchter Luft ebenfalls weifs und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure gelöst wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel $CyCl + 2TiCl^2$ zusammengesetzt, wonach es 75,56 Proc. Titanchlorid enthalten mufs.

Zur Analyse wurden 3,008 Grm. angewendet, die in Wasser gelöst und im Sieden mit Ammoniak gefällt wurden. Hierdurch wurden 0,964 Grm. geglühte Titansäure erhalten, entsprechend 2,283 Grm. oder 75,89 Proc. Titanchlorid.

XV. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenreizung; von H. Helmholtz, Professor der Physiologie in Königsberg.*

(Aus den Monatsberichten d. Berl. Akad. 1850. Januar.)

Ich habe gefunden, dafs eine mefsbare Zeit vergeht, während sich der Reiz, welchen ein momentaner elektrischer Strom auf das Hüftgeflecht eines Frosches ausübt, bis zum Eintritt des Schenkelnerven in den Wadenmuskel fortpflanzt. Bei grofsen Fröschen, deren Nerven 50 bis 60 Millim. lang waren, und welche ich bei 2—6° C. aufbewahrt hatte, während die Temperatur des Beobachtungszimmers zwischen 11 und 15° lag, betrug diese Zeitdauer 0,0014 bis 0,0020 einer Sekunde.

Die Reizung des Nerven geschah mittelst des Stromes, den eine Drahtspirale bei der Oeffnung ihres eigenen Stromes in einer anderen inducirte. Durch eine eigenthümliche mechanische Vorrichtung wurde bewirkt, dafs in demselben Augenblicke, wo der Strom in der inducirenden Spirale aufgehoben wurde, sich ein zweiter, durch einen Multiplicator gehender Strom schlofs. Ich überzeugte mich, dafs die Fehler in dem vollkommenen Zusammentreffen der Oeffnung und Schliefsung jedenfalls bei weitem nicht $\frac{1}{10}$ der Zeitdauer erreichten, um die es sich handelte. Der Strom kreiste so lange durch den Multiplicator, bis die Spannkraft des gereizten Wadenmuskels sich hinreichend vergröfsert hatte, um ein gewisses an einer Platinspitze auf einer vergoldeten Unterlage hängendes Gewicht mit dieser Spitze von der Unterlage abheben zu können, und so den durch diese Theile geleiteten Strom zu unterbrechen. Die Dauer des Stroms ist also dem Zeitraum zwischen der Reizung des Nerven und der ersten mechanischen Wirkung des Muskels genau gleich. Der Ausschlag, welchen der Strom während seines Durchgangs dem Magnetstabe des Multiplicators ertheilt, ist der genannten Zeitdauer proportional, und dieselbe kann aus ihm berechnet werden, wenn man aufser-

dem die Schwingungsdauer des Magneten und die Ablenkung kennt, welche der ununterbrochene Strom bewirken würde. Ich maafs die Ablenkungen mit Spiegel und Fernrohr. Das Wesentliche des Verfahrens entspricht der von Pouillet zur Messung kleiner Zeiträume angegebenen Methode.

Die Ergebnisse waren folgende:

Die Zeit, welche der Muskel nach der Reizung durch gleiche Ströme braucht, um die den angehängten Gewichten entsprechende Spannung zu erlangen, ist desto gröfser, je schwerer die letzteren sind.

Die Zeit wird bei gleichen angehängten Gewichten und wechselnder Intensität der Reizung oder Reizbarkeit des Muskels desto gröfser, je kleiner die Höhe ist, bis zu welcher der Muskel das Gewicht erhebt.

Gewöhnlich, doch nicht immer, sind die Erhebungshöhen bei Reizung des oberen Endes des Hüftnerven kleiner als bei der des an den Muskel anstofsenden Theils, was den bekannten Erfahrungen über das Absterben ausgeschnittener Nerven vom centralen Ende aus entspricht. Man kann aber jedenfalls die Gleichheit der Erhebungen herbeiführen, indem man die Inductionsströme für die reizbarere Stelle schwächt. Es geht alsdann aus den Ausschlägen des Magneten hervor, dafs dieselbe mechanische Wirkung bei Reizung des unteren Nervenendes um ein Gewisses früher eintritt, als die nach Reizung des oberen. Bei demselben Individuum ist diese Differenz constant, und unabhängig von den angehängten Gewichten. In den Beobachtungsreihen an verschiedenen Individuen wechselte dieselbe zwischen 0,0014 und 0,0020 Sekunden, wobei die höheren Werthe derselben den kälteren Tagen entsprechen. Bei den Versuchen mit niederen Gewichten sind die einzelnen Zuckungen etwas unregelmäfsiger, und man mufs die constante Gröfse der Differenz aus den Mittelzahlen der Versuchsreihen berechnen, während dieselbe bei 100 bis 180 Grm. Belastung sogleich aus der Vergleichung der einzelnen Zahlen entnommen werden kann.

XVI. *Plöfsl's Mikroskope und die Nobert'schen Proben.*

(Aus der Wiener Zeitung vom 9. März d. J.; vom Hrn. Director v. Littrow übersandt.)

Bekanntlich sind die Schüppchen von den Flügeln einiger Schmetterlinge sehr passende Objecte, um die Güte der Mikroskope zu prüfen. Die Kunst hat indefs die Natur hierin in so fern übertroffen, dafs sie noch viel feinere und doch bei weitem enger aneinander stehende Linien, als sie auf jenen Schüppchen vorkommen zu Stande brachte. Solche Probe-Objecte, bestehend in gleich breiten[1]) Gruppen, auf Glas gezogener paralleler Linien, die mit 7 Linien beginnen und bei Zunahme Einer Linie für jede Gruppe bis auf 21 steigen, hat Hr. Nobert, Optiker in Greifswalde, verfertigt[2]). Diese Nobert'schen Probe-Ojecte, die 15 solche Gruppen von Linien enthalten, erscheinen sammt den zwischen je 2 Gruppen vorhandenen Abständen dem freien Auge nicht dicker als eine mit der Feder gezogene feine Linie. Bald nach der Anfertigung dieser sinnreichen Mikroskop-Proben wurden Prüfungen der Mikroskope aller ausgezeichneten Optiker vorgenommen. Schieck's, Plöfsl's, Oberhäuser's, Amici's, Nobert's und englische Instrumente wurden von mehreren Seiten, namentlich von Hugo von Mohl, mit einander verglichen, und es zeigte sich dabei, dafs während Nobert's Mikroskope bei 300maliger Vergröfserung noch die 12. Gruppe von Linien in ihre Einzelheiten aufzulösen im Stande waren, ja bei 500maliger Vergröfserung und sehr günstiger Beleuchtung selbst die 13. und 14. Abtheilung in Linien zerlegten, die besten Mikroskope Plöfsl's nur die 7. Gruppe auflösten. Der Werth dieser Mikroskope dieses so ausge-

1) $\frac{5}{10000}$ Par. Zoll, daher der Abstand zweier Linien der ersten Gruppe 0,0008''' beträgt.

2) Ann. Bd. 67, S. 173.

zeichneten Optikers fing durch diesen Umstand eben in der allgemeinen Meinung zu fallen an, als Hr. Director von Littrow auf seiner vorjährigen Reise davon Kunde erhielt, sich auch zugleich von der Richtigkeit obiger Angaben insofern überzeugte, als er bei Hrn. Academiker Rupprecht in St. Petersburg mit einem Plöfsl'schen Mikroskope die 7., mit einem Nobert'schen die 12. Gruppe aufgelöst gesehen hatte. Es war ihm nun darum zu thun, Hrn. Plöfsl ein solches Nobert'sches Probe-Object zu übergeben, und denselben zu eigener Prüfung dieser auffallenden Erscheinung aufzufordern. Durch gütige Vermittlung des Hrn. Professors Grunert gelangte ein solches Probe-Object vor Kurzem in Plöfsl's Hände. Die sogleich vorgenommene Untersuchung zeigte in der That nichts anders als was bereits bekannt war. Hr. Plöfsl erkannte jedoch augenblicklich, worin der Grund dieses nachtheiligen Resultates liegen möchte, und siehe da, schon am folgenden Tage konnte sich Hr. Director v. Littrow überzeugen, dafs Plöfsl's Mikroskope nicht nur die 12. Gruppe, sondern selbst die 15. Gruppe noch auflösten. Der Grund davon lag in einer für dieses Object zweckmäfsigeren Beleuchtungsart.

Hr. Plöfsl hat in Folge dessen an seinen zwei neuesten, nach Petersburg bestimmten Mikroskopen eine sehr passende Veränderung des Beleuchtungsspiegels angebracht. Statt dafs sich derselbe, wie früher, von der Axe des Mikroskops nicht entfernen konnte, bewegt er sich jetzt durch zwei bewegliche krumme Arme in einer Kugelfläche, deren Halbmesser die Brennweite des Spiegels ist. Durch eine Stellung des Spiegels aufser der Axe des Mikroskopes in der Weise, dafs die Axe des Kegels der Beleuchtungsstrahlen senkrecht auf die Linien des Probe-Objectes fällt, und diese daher ihren gröfstmöglichen Schatten werfen, sind Plöfsl's Mikroskope nunmehr im Stande alle 15 Gruppen so vollständig aufzulösen, dafs die Probe eigentlich wieder *unter* der Kraft des Instrumentes steht. Hr. Director v. Littrow lud mich so wie Hrn. Professor Fenzl zu einer derartigen Prüfung im Namen des Hrn. Plöfsl ein, und

wir konnten uns vollkommen überzeugen, dafs die genannten beiden neuen Instrumente schon mit einer 150maligen Vergröfserung 10 Gruppen, mit einer 210maligen Vergröfserung des aplanatischen Oculars 12 Gruppen, und schon mit der 360- bis 375maligen Vergröfserung alle 15 Gruppen auflösten. Diefs möge hinreichen, den Ruhm Plöfsl's als eines der ersten Optiker ungeschmälert zu bewahren.

Wien, den 2. März 1850.

Dr. Unger.

XVII. *Strom in einer isolirten und ungeschlossenen Volta'schen Säule; von Hrn. Guillemin.*

(*Compt. rend. T. XXIX. p.* 521.)

Man kann mittelst einer Volta'schen Säule, ohne sie zu schliefsen, einen intermittirenden Strom erhalten und zwar auf folgende Weise.

Man nehme eine Säule aus 20 bis 30 Plattenpaaren von 5 Centm. im Durchmesser und stelle sie isolirt auf. Man nehme hierauf einen Condensator bestehend aus zwei Zinnplatten von 1 bis 2 Metern (Quadratmetern?) Oberfläche, getrennt durch eine sehr dünne Tafel von Tafft oder Guttapercha. Man isolire diesen Condensator, indem man ihn, wie die Säule, auf ein Gestell mit gefirnifsten Glasfüfsen bringt.

Durch zwei Drähte setze man jede Condensatorplatte mit jedem Pol in Verbindung, und schalte in den einen Draht einen Kreiscommutator ein, bestehend aus zwei, auf einer lakirten gläsernen Axe befestigten, gezahnten Rädern. Die zu diesem Condensator führenden Drähte müssen so angeordnet seyn, dafs, wenn man dreht, das eine Rad die Ladung, das andere die Entladung des Condensators bewirkt.

Endlich bringe man in die Bahn des anderen Drahts

ein Galvanometer und versetze den Condensator in rasche Rotation, so dafs man etwa 100 Unterbrechungen in der Sekunde erhält. Dann sieht man die Nadel um 30 bis 40 Grad abweichen, und selbst mehr, wenn man stärker dreht.

Man kann fragen, ob nicht die beim Condensator als Isolationsschicht dienende Guttapercha-Tafel in sehr schwachem Grade leitend sey, und somit einen fast unmerklichen Strom durchlasse, der durch die Intermittenzen nur leichter wahrnehmbar werde.

Um diesen Einwand zu beseitigen, braucht man nur das gezahnte Rad, welches den Condensator entladet, fortzunehmen; es bleibt dann eine Säule und ein Condensator, beide isolirt, und zwei Verbindungsdrähte von denen der eine das den etwaigen Strom schliefsende gezahnte Rad, und das andere das Galvanometer enthält. Bei dieser Einrichtung bleibt die Nadel unbeweglich, welch eine Rotations-Geschwindigkeit man auch dem Commutator einprägen möge. Es findet nur eine einmalige Ladung des Condensators statt, und diese reicht nicht hin, die Trägheit der Nadel zu überwinden.

Soll also der Versuch gelingen, mufs der Condensator abwechselnd geladen und entladen werden.

Bringt man das Galvanometer in den Draht, welcher die Entladung bewirkt, so weicht die Nadel um eben so viele Grade ab wie beim ersten Versuch, und in der von der Theorie geforderten Richtung.

Bedient man sich einer Säule mit grofsen, aber wenigen Platten, so mufs man eine raschere Rotations-Geschwindigkeit und eine condensirende Fläche von gröfserer Ausdehnung anwenden.

Durch Messung der isolirten Flächen, ihres Condensationsvermögens und der Anzahl von Ladungen und Entladungen in der Sekunde, hoffe ich, dafs es mir gelingen werde, ein angenähertes Verhältnifs zu finden zwischen der elektromagnetischen Kraft einer Säule und der Menge von statischer Elektricität, die sie in einer gegebenen Zeit entwickelt.

Dieser Versuch beweist überdiefs, dafs, wenn man bei den elektrischen Telegraphen einen Draht durch die Erde ersetzt, diese letztere mehr als gemeinschaftlicher Behälter denn als Vereinigungsmittel beider Enden des Drahtes wirkt.

XVIII. *Brechungsverhältnisse verschiedener Gläser, gemessen von Hrn. Abt Dutirou.*

(Auszug aus den *Compt. rend. T. XXIX. p.* 632.)

Die Messungen wurden an 18 weiter unten näher angegebenen Glassorten nach dem Rudberg'schen Verfahren mit grofser Sorgfalt und den besten Hülfsmitteln angestellt; ihre Resultate waren folgende:

Bezeichnung der Gläser: No. 1. Schweres gelbes Borsäure-Flintglas aus der Fabrik des Hrn. Feil, Enkels von Guinand; — No. 2. Fraunhofer'sches Flintglas; — No. 3. Bontemps'sches Flintglas, vollkommen rein, aber sehr hygrometrisch; — No. 4. Gewöhnliches Guinand'sches Flintglas; — No. 5. Guinand'sches Flintglas mit Borsäure; — No. 6. Anderes Guinand'sches Flintglas mit Borsäure; — No. 7. Altes Guinand'sches Flintglas, weifs; — No. 8. Guinand'sches Flintglas mit Borsäure; — No. 9. Guinand'sches Kronglas mit Borsäure; — No. 10. Gewöhnliches Guinand'sches Kronglas; — No. 11. Venetianisches Glas, sehr trocken; — No. 12. Guinand'sches Kronglas mit Borsäure (Neu, von vorzüglicher Beschaffenheit, diente zu einem vortrefflichen vierzölligen Fernrohr, bricht fast genau wie das Venetianische Glas und zerstreut wie Dollond'sches Kronglas); — No. 13. Dollond'sches Kronglas; — No. 14. Borsäure-Glas mit einer neuen Base (Baryt?) von den HH. Maës und Clémandot in Clichy; — No. 15. Bontemps'sches Kronglas (sehr schlecht zum optischen Gebrauch); — No. 16. Borsäure-Glas mit neuer Base von den HH. Maës und Clémandot; — No. 17. Anderes Glas der Art; — No. 18. Glas von St. Gobin.

Glas. No.	Dichte	Temperat. (C°) entsprechend d.		Brechender Winkel.	Hn.	Gn.	Fn.	En.	Dn.	Cn.	Bn.
		Dichte.	Messung.								
1	3,417	10°,00	19°,00	35° 15′ 2″	1,818597	1,806195	1,792420	1,785254	1,777664	1,771761	1,769702
2	2,135	8,75	14,25	36 24 50	1,738154	1,728423	1,718673	1,713134	1,707264	1,702642	1,701050
3	2,011	8,75	18.25	35 5 22	1,727522	1,718725	1,708917	1,703518	1,697967	1,693496	1,691900
4	3,610	10,00	16,00	39 50 30	1,726140	1,717494	1,707645	1,702485	1,696812	1,692469	1,690979
5			15,00	60 5 50	1,725883	1,717111	1,707312	1,702177	1,696515	1,692252	1,690627
6	3,559	10,00	16.00	39 50 30	1,726140	1,717494	1,707645	1,702485	1,696812	1,692469	1,630979
7	2,622	10,00	18,5	60 0 52	1,721645	1,712957	1,703186	1,698082	1,692418	1,688954	1,686612
8	2,613	10,00	14,00	60 1 44	1,635902	1,631390	1,625938	1,622984	1,619538	1,616797	1,616036
9	2,642	10,00	15,5	60 37 56	1,638699	1,633945	1,628388	1,625459	1,622091	1,619340	1,618376
10	2,184	8,5	17,5	39 55 40	1,630805	1,626532	1,621274	1,618629	1,615193	1,612624	1,611668
11	2,713	9,7	18,00	59 58 45	1,630453	1,625994	1,620625	1,617718	1,614367	1,611960	1,610960
12	2,362	9,00	16,00	60 0 53	1,630181	1,625817	1,620620	1,617780	1,614571	1,612126	1,611145
13	2,484	10,00	11,5	59 57 32	1,627094	1,622696	1,617457	1,614660	1,611428	1,608933	1,607933
14	2,835	9,5	16,00	35 29 50	1,620035	1,615929	1,610759	1,607906	1,604759		
15	2,447	10,00	16.00	60 7 30	1,615640	1,611211	1,606123	1,603323	1,600233	1,597770	1,596879
16	1,951	8,5	17,25	35 34 22	1,614820	1,610737	1,605892	1,603116	1,600093	1,597699	1,596664
17	1,523	8,5	17,5	34 55 14	1,614544	1,610425	1,607068	1,502758	1,599400	1,596606	1,595820
8	2,329	8,5	19,25	59 34 22	1,604761	1,600642	1,595808	1,593036	1,590112	1,587683	1,586757

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1850. ANNALEN №. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIX.

I. *Ueber die Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom; von J. Müller.*

Nach den vor zehn Jahren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen soll der Magnetismus in einem Eisenstabe der Stärke des galvanischen Stromes, welcher ihn umkreist, proportional seyn. (Diese Annalen XLVII. S. 225). Schon lange hegte ich Zweifel über die Richtigkeit dieses Gesetzes und wollte schon längst eine Versuchsreihe über diesen wichtigen Gegenstand anstellen, wurde aber durch anderweitige Arbeiten stets abgehalten. Endlich hat Hr. L. Gartenhauser diese Untersuchung in den Uebungsstunden unseres mathematisch naturwissenschaftlichen Seminars unter meiner Leitung ausgeführt und eine Abhandlung über dieselbe verfafst, die er behufs seiner Doctorpromotion bei der philosophischen Falcultät einreichte. Da die Untersuchung noch nach manchen Seiten hin erweitert und ergänzt werden mufs, so haben wir beschlossen dieselbe noch nicht *in extenso* zu publiciren; ich theile einstweilen nur eine kurze Uebersicht des Ganzen der Untersuchung und ihre Resultate mit.

Die Anordnung der Versuche übersieht man aus Fig. 1. Taf. III. Der Strom wurde durch sechs Bunsen'sche Becher erzeugt, von denen je drei zu einem Elemente combinirt waren, so dafs man eine Säule von zwei grofsen Elementen hatte. Der Strom ging durch die Magnetisirungsspirale *s* und die Tangentenbussole *t*, welche so weit abstand (50 Fufs), dafs der Magnetismus der in *s* eingeschobenen Eisenstäbe keinen merklichen Einflufs auf die Nadel in *t* ausüben konnte.

Als Einheit der Stromstärke wurde ein Strom genom-

men, der in einer Minute 1 Kubikcentimeter Knallgas von 0° und 760^{mm} Spannkraft liefert. Um die Angaben der Tangentenbussole auf diese Einheit zu reduciren, mufs die Tangente des Ablenkungswinkels mit 70 multiplicirt werden[1]).

Die Magnetisirungsspirale stand rechtwinklig auf dem magnetischen Meridian; zur Messung des Magnetismus der in *s* eingeschobenen Eisenstäbe diente eine 88 Centimeter östlich von ihm aufgestellte Bussole.

Die Einrichtung in Aufstellung der Magnetisirungsspirale ist aus Fig. 2. Taf. III. zu ersehen. Zwei Drahtrollen waren in einander gesteckt, von denen jede aus drei Drahtlagen bestand; die innere war 532^{mm} lang, mit grüner Seide übersponnen und soll deshalb mit g bezeichnet werden; sie bestand aus 408 Windungen eines 3,1^{mm} dicken Kupferdrahtes; die äufsere, 432^{mm} lange, violett übersponnene und deshalb mit v bezeichnete, bestand aus 372 Windungen eines 2,7^{mm} dicken Kupferdrahtes.

Die zu den Versuchen angewandten Stäbe waren von gewalztem Eisen und nicht weiter abgedreht; ihre Länge war 560^{mm}, so dafs sie noch etwas auf jeder Seite aus der Spirale herausragten; der Stab No. 1 war 9^{mm} dick; No. 2 — 12^{mm}; No. 3 — 15^{mm}; No. 4 endlich 44^{mm}. Die drei dünneren Stäbe wurden in die innere Hülse eingeschoben; um den dicksten in v einzuschieben, mufste erst g herausgenommen werden.

Die Beobachtungsresultate unserer Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	c.	*a.*	*s.*	*p.*	*u'.*	*u.*	*m.*	$\frac{m}{p}$.
				Stab No. 1.				
5	*v*	32°,2	44,076	16397	2° 48'	18°	0,2760	1683
6	*v*	28,2	37,534	13963	2 27	17 33'	0,2735	1959
9	*v*	15,4	19,278	7110	1 20	13 41	0,2202	3097
14	*v*	3,2	3,913	1456	16	3 41	0,0597	4100
4	*g*	34,4	47,929	19555	1 30	16 44	0,2744	1403
8	*g*	15,5	19,411	7921	39	13 46	0,2337	2937
2	*g*	41,6	62,146	25356	1 49	17 33	0,2845	1122

1) Siehe meinen Bericht über die Fortschritte der Physik, S. 250.

	c.	*a.*	*s.*	*p.*	*u'.*	*u.*	*m.*	$\frac{m}{p}$.
11	*g*	7°,0	8,596	3507	18'	8° 6'	0,1371	3909
13	*g*	3,2	3,913	1596	8	3 49	0,0644	4004
1	*v+g*	27,0	35,665	27819	3°31	19 8	0,2864	1027
3	*v+g*	23,5	30,436	23740	3 4	18 40	0,2842	1197
7	*v+g*	13,6	19,933	13288	1 2	16 18	0,2627	1967
10	*v+g*	7,0	8,596	6705	54	12 36	0,2078	3090
12	*v+g*	3,2	3,913	3052	24	7 12	0,1193	3909
				Stab No. 2.				
4	*v*	32,2	44,079	16397	2 48	27	0,4606	2808
6	*v*	27,5	36,442	13556	2 24	26 6	0,4325	3309
11	*v*	7	8,596	3198	36	9	0,1479	4625
13	*v*	3,3	3,731	1388	17	4 25	0,0723	5209
2	*g*	42,2	63,469	25895	1 50	27 54	0,4975	1959
3	*g*	35,6	50,113	20546	1 33	27 16	0,4883	2381
7	*g*	17,5	22,064	9001	0 45	18 54	0,3293	3658
9	*g*	7,5	9,212	3758	0 19	9 54	0,1690	4494
12	*g*	3,4	3,752	1531	0 8	4 30	0,0764	5223
1	*v+g*	26,6	28,039	27638	3 28	29 42	0,5098	1844
5	*v+g*	14,0	17,451	13612	1 49	24 32	0,4247	3120
8	*v+g*	7,0	8,596	6705	0 54	17 17	0,2954	4108
10	*v+g*	3,4	4,158	3243	0 26	8 19	0,1386	4270
				Stab No. 3.				
6	*v*	20,5	26,173	9736	1 47	24 23	0,4222	4336
11	*v*	8	9,835	3659	0 42	10 48	0,1786	4881
13	*v*	6,4	7,854	2922	0 34	8 33	0,1404	4805
14	*v*	5,7	6,886	2506	0 30	7 12	0,1176	4591
2	*g*	41,5	61,929	25267	1 48	36 27	0,7072	2799
7	*g*	17,5	22,064	9001	0 45	22 5	0,3926	4361
10	*g*	7,8	9,590	3903	0 20	10 21	0,1768	4529
1	*v+g*	26,5	34,902	27223	3 26	38 26	0,7335	2694
3	*v+g*	23,6	30,583	23855	3 4	36 54	0,6975	2974
4	*v+g*	17	21,399	16691	2 13	33 29	0,6228	3731
5	*v+g*	14	17,451	13618	1 49	30 49	0,5648	4147
8	*v+g*	7	8,596	6705	0 54	18	0,3092	4611
9	*v+g*	6	7,357	5738	0 47	15 2	0,2675	4662
12	*v+g*	3,4	4,158	3243	0 26	9 11	0,1541	4748
				Stab No. 4.				
1	*v*	33,1	45,633	16975	2 52	54 43	1,3631	8041
2	*v*	20,2	25,753	9580	1 45	39 22	0,7898	8244
3	*v*	18,8	19,810	7369	1 22	31 44	0,5946	8069
4	*v*	12,0	14,832	5536	1 2	25 44	0,4640	8381
5	*v*	7,4	9,093	3383	0 38	15 38	0,2730	8129
6	*v*	6,5	7,973	2946	0 34	14 30	0,2487	8102

Die mit *c* überschriebene Columne giebt die Combination der Drahtspiralen an; *v* bezeichnet die violette Spirale allein; *g* die grüne allein; *v+g* die beiden Spiralen so

combinirt, dafs der Strom erst die eine, dann die andere durchläuft. Die mit *a* überschriebene Columne enthält die an der Tangentenbussole abgelesene Ablenkung; die mit *s* überschriebene enthält die entsprechende Stromstärke, welche man erhält, wenn man die Tangente des Ablenkungswinkels mit 70 multiplicirt. Die magnetisirende Kraft p, welche in der folgenden Columne steht, ist durch Multiplication der Stromstärke mit der Anzahl der von dem Strom durchlaufenen Windungen erhalten worden. Die mit u' überschriebene Columne giebt die Ablenkung an, welche die Spirale für sich allein an der Bussole *b* Fig. 1. Taf. III. hervorbringt, während man unter u die von dem magnetisirten Eisenstab und der Spirale zugleich hervorgebrachte Ablenkung dieser Bussole angiebt. $\tang u - \tang u'$ giebt das Maafs für den Stabmagnetismus, wie man ihn in der mit m überschriebenen Columne findet. Die letzte Columne endlich enthält die Werthe des Quotienten $\frac{m}{p}$, und zwar, um die vielen Decimalstellen zu vermeiden, mit 100000000 multiplicirt.

Wäre das Gesetz von Lenz allgemein wahr, so müfste für einen und denselben Stab der Werth von $\frac{m}{p}$ constant bleiben; die Unterschiede sind aber so bedeutend, dafs an eine Proportionalität des Stabmagnetismus und der Stromstärke nicht mehr zu denken ist. Im Allgemeinen sieht man, dafs für gröfsere Werthe von p der Werth von $\frac{m}{p}$ kleiner ausfällt, dafs also für gröfsere magnetisirende Kräfte, also *caeteris paribus* für gröfsere Stromstärke, der Stabmagnetismus weit geringer ausfällt, als man nach dem Gesetz der Proportionalität hätte erwarten sollen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir gelungen eine Formel aufzufinden, welche *sämmtliche Versuchsresultate* umfafst, die sich in obiger Tabelle verzeichnet finden; diese Formel ist

$$p = 220\, d^{\frac{3}{2}} \operatorname{tang} \frac{m}{0{,}00005\, d^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

in welcher p und m dieselbe Bedeutung haben, wie in obiger Tabelle, während d den Durchmesser des Stabes bezeichnet. Aus dieser Gleichung folgt.

1) Für $p = \infty$ ist $\frac{m}{0{,}00005\,d^2} = 90°$ also $m = 90 \,.\, 0{,}00005\,d^2$; für eine unendliche Stromstärke würde demnach der Stabmagnetismus doch nur einen endlichen Werth erhalten, *es giebt also für jeden Eisenstab ein absolutes Maximum des Magnetismus, und dieses magnetische Maximum ist dem Quadrate des Durchmessers also dem Querschnitt des Stabes proportional.*

2) Wenn der Magnetismus verschiedener Stäbe denselben Theil ihres absoluten magnetischen Maximums erreichen soll, so mufs man für alle den Werth von $\frac{m}{0{,}00005\,d^2}$ gleich setzen; alsdann aber verhalten sich die entsprechenden Werthe von p wie $d^{\frac{3}{2}}$; d. h. *um in verschieden dicken Eisenstäben denselben aliquoten Theil ihres magnetischen Maximums zu erzeugen, mufs man Ströme anwenden, die sich verhalten wie die Quadratwurzel aus der dritten Potenz der Halbmesser.* Wenn also z. B. eine bestimmte Stromstärke f in einem Eisenstab einen Magnetismus erzeugt, welcher die Hälfte des absoluten magnetischen Maximums beträgt, so wird man, um in einem zweimal dickeren Stabe gleichfalls $\frac{1}{2}$ des absoluten magnetischen Maximums zu erreichen *caeteris paribus* einen $\sqrt{2^3}$ also einen 2,83 mal stärkeren Strom nöthig haben.

3) So lange tang $\frac{m}{0{,}00005\,d^2}$ nur einen kleinen Winkelwerth hat, sind p und m ziemlich nahe proportional und man kann ohne merklichen Fehler

$$p = a \,.\, 220\, d^{\frac{3}{2}} \frac{m}{d^2}$$

setzen, wo a einen leicht zu ermittelnden constanten Factor bezeichnet; daraus ergiebt sich aber

$$m = \frac{p \,.\, \sqrt{d}}{a \,.\, 220},$$

so weit man also den Stabmagnetismus der Stromstärke

proportional setzen kann, ist der durch gleiche Ströme in verschiedenen Eisenstäben erzeugte Magnetismus der Quadratwurzel aus dem Stabdurchmesser proportional.

Um das Verhältnifs anschaulich zu machen, nach welchem der Stabmagnetismus wächst, wenn die Stromstärke zunimmt, ist es nach der Gleichung (1) in Fig. 3. Taf. III. für unsere vier Stäbe graphisch dargestellt; die Abscissen sind der magnetisirenden Kraft, die Ordinaten sind dem Stabmagnetismus proportional aufgetragen. Die unterste Curve entspricht dem dünnsten, die oberste dem dicksten Eisenstab. Vergleicht man diese Figur mit den Zahlen der obigen Tabelle, so ist wohl keine weitere Erläuterung zu ihrem Verständnifs nöthig.

Wäre das Lenz'sche Gesetz allgemein gültig, so müfsten diese vier Curven gerade Linien seyn, was nur bei der Curve No. IV annähernd der Fall ist. Der Anblick der Fig. 3. Taf. III. schon zeigt uns, dafs wir mit den Stromstärken, mit denen wir operirten für den dünnsten Stab dem absoluten magnetischen Maximum schon sehr nahe gekommen sind, indem die Curve I. auf ihrer rechten Seite schon einen fast horizontalen Lauf hat.

Die Abweichung unserer Curven von einer geraden Linie ist der Art, dafs man sie unmöglich auf Rechnung von Beobachtungsfehlern schreiben kann; wenn Lenz aus seinen Versuchen das Gesetz der Proportionalität ableiten konnte, so hat diefs seinen Grund gewifs nur darin, dafs er im Verhältnifs zu seinen Eisenstäben zu schwache Ströme anwandte.

Es bleibt jetzt noch übrig nachzuweisen, in wie weit die Gleichung (1) wirklich den wahren Zusammenhang zwischen Stabmagnetismus, Stabdicke und Stromstärke darstellt. Zu diesem Zwecke sind für sämmtliche in obiger Tabelle enthaltenen Werthe von p nach dieser Gleichung die entsprechenden Werthe von m berechnet und in der folgenden Tabelle mit den beobachteten Werthen von m zusammengestellt worden.

p.	*m*		Unterschied.	p.	*m*		Unterschied.
	beobachtet.	berechn.			beobachtet.	berechn.	
	Stab No. 1.				**Stab No. 3.**		
27819	0,2864	0,3156	+0,0292	27223	0,7335	0,7328	−0,0007
25356	0,2845	0,3113	+0,0268	25267	0,7072	0,7215	+0,0143
23746	0,2842	0,3075	+0,0233	23855	0,6975	0,6968	+0,0014
19555	0,2744	0,2979	+0,0235	16691	0,6228	0,5940	−0,0288
16397	0,2760	0,2837	+0,0077	13618	0,5648	0,5266	−0,0382
13963	0,2735	0,2674	−0,0052	9736	0,4222	0,4217	−0,0005
13288	0,2627	0,2668	+0,0041	9001	0,3926	0,3974	+0,0048
7921	0,2337	0,2151	−0,0186	6705	0,3092	0,3127	+0,0035
7110	0,2202	0,2030	−0,0173	5738	0,2642	0,2732	+0,0090
6705	0,2078	0,1962	−0,0116	3903	0,1768	0,1917	+0,0149
3507	0,1371	0,1237	−0,0134	3659	0,1786	0,1805	+0,0019
3052	0,1193	0,1002	−0,0091	3243	0,1541	0,1548	+0,0007
1596	0,0644	0,0605	−0,0039	2922	0,1404	0,1455	+0,0051
1456	0,0597	0,0558	−0,0039	2562	0,1283	0,1314	+0,0138
	Stab No. 2.				**Stab No. 4.**		
27638	0,5098	0,5162	+0,0064	16975	1,3631	1,4137	+0,0506
25895	0,4975	0,5081	+0,0106	9580	0,7898	0,8082	+0,0184
20546	0,4883	0,4753	−0,0130	7369	0,5946	0,6264	+0,0218
16397	0,4606	0,4383	−0,0223	5536	0,4640	0,4712	+0,0072
13612	0,4247	0,4041	−0,0206	3383	0,2750	0,2892	+0,0142
9001	0,3293	0,3207	−0,0086	2946	0,2487	0,2504	+0,0017
6705	0,2954	0,2610	−0,0344				
3758	0,1690	0,1609	−0,0081				
3243	0,1386	0,1406	+0,0020				
3198	0,1379	0,1388	+0,0009				
1531	0,0764	0,0685	−0,0087				
1388	0,0723	0,0621	−0,0102				

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen von *m* ist von der Art, dafs man wohl berechtigt ist, die Gleichung (1) für den wahren Ausdruck des Zusammenhanges zwischen Magnetismus und Stromstärke anzusehen, namentlich wenn man den grofsen Umfang unserer Versuchsreihen, sowohl in Beziehung auf Stromstärke als auf Stabdurchmesser bedenkt. Die Differenzen sind von der Art, dafs man sie ohne Anstand auf Kosten der Beobachtungsfehler setzen darf, deren mehrere sich summiren können, welche nicht allein in der Aufstellung, Centrirung und Ablesung der Bussolen, sondern auch darin zu suchen sind, dafs die Stäbe (gewalztes Eisen, nicht weiter abgedreht) keinen vollkommen kreisförmigen Durch-

messer hatten und Fehler in der Messung ihrer Dicke begangen wurden, was namentlich die vorherrschend positiven Differenzen beim Stab No. 4 bedingen mag, dessen Durchmesser wohl im Vergleich zu den ürigen Stäben zu grofs angenommen seyn mag.

Ist demnach die Form der Function, wie sie in Gleichung (1) gegeben ist, durch diese Untersuchung aufser Zweifel gesetzt, so mufs es jedoch ferner genaueren Versuchen überlassen bleiben, die constanten Factoren dieser Gleichnng genauer zu ermitteln und von den Individualitäten der Versuche zu befreien, eine Aufgabe, deren Lösung wir uns vorbehalten.

Freiburg, den 28. Dezember 1849.

II. *Ueber die natürlichen Farben durchsichtiger Körper; von J. Müller.*

Unter dem Titel „*über die Natur der braunen Farbe*" befindet sich im LXXIV. Bande dieser Annalen S. 461 ein kleiner Aufsatz von Brücke, in welchem derselbe darthut, dafs *Braun* die Complementarfarbe von *Lavendelblau* sey. Ohne mich weiter auf eine Kritik dieser Charakteristik der braunen Farbe einzulassen, will ich nur bemerken, dafs sie sich nur auf das Braun erster Ordnung bezieht, welches ein entsprechend dünnes Gypsblättchen im polarisirten Lichte zeigt; auf die braune Farbe verschiedener Körper läfst sie sich nicht übertragen, indem diese unter sich sowohl als auch von dem Interferenzbraun sehr verschieden sind. Es ergiebt sich dieses, wenn man nach der von mir in diesen Annalen Bd. LXIX, S. 98. auseindergesetzten Methode die Spectralanalysen verschiedenen braunen Flüssigkeiten macht.

Die Fig. 4. Taf. III. stellt die Resultate mehrerer solcher Spectralanalysen dar, und zwar ist der Maafsstab dieser Figur, weil es zu meinem Zwecke hier vollkommen ausreicht, nur halb so grofs als der Maafsstab der Figuren auf Tab. II. des LXXII. Bandes.

No. I. stellt die Erscheinungen für *tinctura chamomillae* dar. Die concentrirte Lösung hatte bei 1 Centim. Dicke eine rothbraune Farbe. Das blaue Ende des Spectrums war absorbirt; im Roth zeigte sich ein ganz isolirt stehender dunkler Balken von 12^{mm} Breite (während das ganze Spectrum auf dem Schirme eine Breite von 320^{mm} hatte). Dieser dunkle Streif erschien bei vierfacher Verdünnung noch als ein Schatten und verschwand bei weiterer Verdünnung.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigte *tinctura absynthii* Fig. 4. Taf. III. No. II.; der dunkle Balken im Roth hatte fast genau dieselbe Breite, nur war er 6^{mm} weiter gegen das Orange hin gerückt.

Bei doppelter Verdünnung ward die Farbe dieser beiden Flüssigkeiten ein gelbliches Braun; bei $\frac{1}{4}$ der Verdünnung aber fahlgelb.

No. III. *Tinctura ferri pomatici.* Die concentrirte Lösung hatte bei 1 Centim. Dicke eine grünlichbraune Färbung; der geringe Theil des Spectrums, welcher nicht absorbirt war, von Grün bis gegen das Ende Roth, erschien nur noch sehr schwach erleuchtet. Bei zunehmender Verdünnung ging die Farbe mehr und mehr ins Gelbe über.

No. IV. *Asphalt* wurde mit Weingeist verdünnt.

No. V. *Cichorienkaffe* zeigte concentrirt nur ein schwaches Licht im Roth. Bei fortgesetzter Verdünnung ging die Färbung mehr und mehr ins Gelbe über.

Sehr ähnlich verhält sich reiner *Kaffe,* die concentrirte Lösung ist dunkelroth und geht bei fortgesetzter Verdünnung durch Braungelb in Gelb über.

No. VI. *Tinctura euphrasiae.* Der Vergleichung halber sind in No. VII. die Curven für das *neutrale* und das *saure* chromsaure Kali hingesetzt. Zu der Farbe der concentrirten Lösung des sauren Salzes kommt bei der concentrirten

Lösung des neutralen noch Grün, wodurch die mehr eigentlich gelbe Farbe des neutralen Salzes bedingt wird.

Wie das Interferenzbraun erster Ordnung zusammengesetzt ist, läfst sich aus der Theorie entwickeln und construiren. Auf S. 585 des ersten Bandes meines Lehrbuchs der Physik (dritte Auflage) stellt die dritte Curve von oben das bräunlich Orange der ersten Ordnung dar; das eigentliche Braun der ersten Ordnung fällt zwischen diese und die folgende Curve. In jenen Figuren sind aber die Ordinaten als Vibrationsintensität der componirenden Farben aufgetragen; wenn die Curve aber zeigen soll, in welchem Verhältnifs die Lichtstärke der verschiedenen Farben stehen, welche eine bestimmte Interferenzfarbe zusammensetzen, so müssen die Ordinaten dem *Quadrate* der Vibrationsintensität proportional aufgetragen werden. In diesem Sinne stellt nun die Curve Fig. 5. Taf. III. dar, in welchem Verhältnifs die Lichtstärke der verschiedenen prismatischen Farben zusammen wirken müssen, um das Braun der ersten Ordnung zu bilden. Man sieht aus dieser Figur, dafs in diesem Braun, Roth, Orange und Gelb die vorherrschendsten Bestandtheile sind, dafs zu diesen aber noch in abnehmender Stärke Grün, Blau, Indigo und Violett hinzutreten. Mit dieser Curve lassen sich die Curven Fig. 4. Taf. III. freilich nicht direct vergleichen, weil sie nach einem ganz anderen Princip construirt sind; dessen ungeachtet geben sie uns einige Anhaltspunkte zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem Interenz Braun erster Ordnung und der braunen Farbe verschiedener Körper.

Die untersuchten braunen Flüssigkeiten kommen darin überein, dafs sie (No. III. etwa ausgenommen) nur bei mittleren Concentrationsgraden (natürlich bei einer bestimmten Dicke) eigentlich braun erscheinen; bei stärkeren Concentrationsgraden erscheinen sie mehr und mehr roth, bei wachsender Verdünnung gehen sie in Gelb über. Auch das Braun erster Ordnung steht zwischen Roth und Gelb.

Bei den untersuchten braunen Flüssigkeiten bilden Roth, Orange und Gelb, ebenso wie bei dem Interferenzbraun

die wesentlichsten Bestandtheile, während aber in dem Interferenzbraun keine der prismatischen Farben ganz fehlt, enthält das Braun der untersuchten Flüssigkeiten weder Violett noch Indigo und nur wenig Blau, denn wenn man die Flüssigkeit so weit verdünnt, dafs diese Farben in der Spectralanalyse auftreten, so erscheint die Flüssigkeit schon nicht mehr recht braun, sondern mehr gelb.

Eine ganz eigenthümliche Erscheinung ist der dunkle Balken im Roth, welcher bei *tinctura chamomillae* und *tinctura absynthii* beobachtet wird. Bei Gasen kommen solche dunkle Streifen öfters vor, z. B. bei den Brom- und Joddämpfen, bei der salpetrigen Säure u. s. w. jedoch nie einzeln, sondern immer in ganzen Bündeln. Solche Streifenbündel sind mir bei farbigen Flüssigkeiten noch nicht vorgekommen, und selbst die isolirten dunklen Streifen wie in No. I. und II. sind selten. Die ältesten bekannten Fälle der Art sind meines Wissens, die Lösung des sogenannten *Brewster'schen Salzes*, oxalsaures Chromoxydkali, dessen Spectralanalyse in No. VIII. dargestellt ist. Die concentrirte Lösung löscht bei 1 Centim. Dicke das ganze Spectrum bis auf einen rothen und einen blaugrünen Fleck aus, welche durch einen dunklen Zwischenraum getrennt sind; im Roth aber erscheint eine feine schwarze Linie, deren genaue Stellung im Spectrum Brewster bereits ermittelt hat.

Nachdem ich nun eine Reihe von Spectralanalysen farbiger Flüssigkeiten mitgetheilt habe, können wir auch die Vergleichung der Interferenzfarben mit den natürlichen Farben durchsichtiger versuchen.

Concentrirte Lösungen absorbiren fast das ganze Spectrum, so dafs nur sehr eng begränzte Lichtstellen übrig bleiben. Die Farben dünner Gypsblättchen verhalten sich anders, sie beschränken die lichten Parthien des Spectrums ungleich weniger; die mit der Dicke der farbigen Schicht zunehmende Gröfse der Absorption liefse sich aber bei den Interferenzfarben vielleicht dadurch nachahmen, dafs man eine Interferenzfarbe von neuem den Einflüssen unterwirft,

welche die erste Lichtabsorption bewirkte. Es befinde sich z. B. zwischen zwei Nicol'schen Prismen ein Gypsblättchen, welches das Blau dritter Ordnung zeigt, so wird dieses Blau bei der Spectralanalyse einen dunklen Balken (natürlich nicht scharf begränzt) im Orange zeigen. Läfst man diefs Blau dritter Ordnung, nachdem es den zweiten Nicol verlassen hat, auf ein zweites Gypsblättchen von gleicher Dicke fallen, welchem ein dritter mit dem zweiten gekreuzter Nicol folgt, so wird man nun gewissermafsen ein potenzirtes Blau dritter Ordnung erhalten, indem von denjenigen Farben, von denen das erste Blättchen einen Theil absorbirt hat, nun auch das zweite einen Theil absorbirt, so dafs nun der dunkle Theil des Spectrums jedenfalls breiter ist als beim einfachen Blau dritter Ordnung.

So liefse sich vielleicht das Blau einer Lösung von Berlinerblau (Diese Ann. Bd. LXXII. Tab. II. No. 1.) als ein potenzirtes Blau dritter Ordnung betrachten.

In dieser Weise wird es denn auch wohl gelingen noch eine oder die andere der von mir untersuchten Farben auf Interferenzfarben zurückzuführen, (wobei ich jedoch bemerken mufs, dafs ich diese Zurückführung noch keineswegs als durchgeführt, sondern nur als vorläufig angedeutet betrachten mufs). Die Eigenthümlichkeiten des Laufs der Curven im LXXII. Bande sowohl, als der in Fig. 3. Taf. III. dieses Bandes mitgetheilten, führen jedoch bald zu Anständen. Solche Curven wie die für schwefelsaures Kupferoxydammoniak, Lackmustinctur, Carmin u. s. w. zeigen, dafs hier von einer einfachen Vergleichung mit Interferenzfarben keine Rede seyn kann. Um diese Farbe auf Interenzfarben zurückzuführen müfste man sie wenigstens als eine Combination mehrerer einfacher Interferenzfarben betrachten.

Eine ganz besondere Schwierigkeit der Erklärung wird sowohl das neutrale als auch das saure chromsaure Kali bieten. Während die eine Hälfte des Spectrums von diesen Flüssigkeiten vollkommen absorbirt wird, ist das Licht des übrig bleibenden Theils fast ganz ungeschwächt; der Uebergang von der gröfsten Dunkelheit zum vollen Licht

ist hier ein so rascher, wie er bei den Interferenzfarben nie stattfindet.

Noch mehr Schwierigkeiten wird die Erklärung der *isolirten* dunklen Streifen bieten, wie man sie bei *tinctura chamomillae, tinctura absynthii* und namentlich beim Brewster'schen Salze beobachtet.

Diese Vergleichungen zeigen uns also, dafs die Zurückführung der natürlichen Farben der Körper auf Interferenzerscheinungen keineswegs so ganz einfach und leicht ist, sondern dafs noch mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden sind, bevor wir sagen können, dafs die natürlichen Farben durch die Vibrationstheorie erklärt sind. Dafs diese Erklärung gelingen werde, daran zweifle ich nicht; sie mufs aber von einer experimentellen Vergleichung der natürlichen Farben der Körper mit Interferenzfarben und ihrer Combinationen ausgehen. Für solche Vergleichung fehlte es bis jetzt an allem Material und die von mir mitgetheilten Spectralanalysen (leider fehlte es mir bisher an Zeit diese Untersuchung fortzusetzen) sollen nur als erste Anhaltspunkte zur Orientirung auf diesem neu zu betretenden Felde dienen. Ob sie das leisten, mufs ich dem Urtheil der Physiker überlassen, jedenfalls aber den Vorwurf der Ungenauigkeit zurückweisen, welchen Karsten in den „Fortschritten der Physik im Jahre 1847“ S. 124 denselben macht.

Nur dann ist man berechtigt einer Beobachtung oder Messung den Vorwurf der Ungenauigkeit zu machen, wenn die Beobachtungsfehler so grofs sind, dafs sie den Zweck der Untersuchung beeinträchtigen oder die Sicherheit der auf sie zu bauenden Schlüsse gefährden.

Alle Schlüsse, die ich in Beziehung auf die Vergleichung der natürlichen Farben mit den Interferenzfarben aus meinen Versuchen gezogen habe, würden unverändert bleiben, wenn auch andere Beobachter bei jeder einzelnen Ablesung die Gränze des Lichtes etwas mehr rechts oder links gesetzt hätten. Ueberhaupt aber ist noch zu bemerken, dafs der allmälige Uebergang von Licht und Schatten hier in

der Natur der Sache liegt und nicht der Beobachtungsart zur Last gelegt werden kann.

Eine Genauigkeit fordern, die nicht im Verhältnifs zur Sache steht, kann mehr schaden als nützen, indem sie von Beobachtungen abhält in einer Entwickelungsperiode der Erkenntnifs einer Erscheinung, in welcher es mehr darauf ankommt Material zu sammeln und sich zu orientiren, als genau zu messen. In dem Maafse, wie wir in der Erkenntnifs fortschreiten, werden feinere Unterscheidungen nöthig und genaue Messungen unentbehrlich, während anfänglich rohe Beobachtungen die Basis der weiteren Entwickelung abgeben.

Zum Schlusse will ich mich noch dahin erklären, dafs ich keineswegs eine besondere Vorliebe für meine Beobachtungsweise hege, und dafs ich gern bereit bin, sie mit einer anderen zu vertauschen, wenn Hr. Karsten eine zweckmäfsigere in Vorschlag bringen wird.

Freiburg i. B., den 30. Januar 1850.

III. *Ueber Bunsen's Geysertheorie; von J. Müller.*

Nicht allein nach meinem, sondern nach dem Urtheile aller Physiker, deren Ausspruch ich darüber zu hören Gelegenheit hatte, gehört *Bunsen's Geysertheorie* [1]) zu den schönsten Untersuchungen, welche auf diesem Felde in den letzten Jahren veröffentlicht wurden; nach ächt physikalischer Methode die Ergebnisse seiner Beobachtungen mit allgemein anerkannten physikalischen Gesetzen combinirend, entwickelt Bunsen seine Theorie so einfach und ungezwungen, zugleich aber so logisch zwingend, dafs man wohl eine allgemeine Anerkennung dieser Theorie hätte erwarten sollen. Es hat mich deshalb in der That etwas befremdet

1) Ann. Bd. LXXII, S. 159.

in den „Fortschritten der Physik im Jahre 1847, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin“ auf Seite 92, durch Hrn. Heintz Bedenken gegen diese Geysertheorie ausgesprochen zu sehen.

Dafs in einer Tiefe von 22 Metern das Wasser eine Temperatur von 127° C. erreichen könne ohne zu kochen, erklärt Bunsen ganz natürlich durch den Druck der Wassersäule, welche auf diesen tieferen Wasserschichten lastet. Heintz wendet dagegen ein, dafs das wärmere Wasser in Folge seiner geringeren Dichtigkeit vom Boden in die Höhe steigen, und sehr bald eine gleichförmige Temperatur in der ganzen Flüssigkeitssäule hergestellt werden müfste, wenn nicht mechanische Hindernisse die Strömung hemmen.

Eine Strömung findet in der That statt, wie Bunsen selbst nachgewiesen hat, da aber von unten stets heifses Wasser nachdringt, oben eine fortdauernde Abkühlung stattfindet, so kann auch ohne mechanische Hindernisse von einer vollständigen Ausgleichung keine Rede seyn; überhaupt scheint das Bedenken, welches Heintz ausspricht, mehr gegen das Factum als gegen Bunsen's Erklärungsgrund gerichtet zu seyn, mit dem es eigentlich gar nichts zu thun hat, denn in der That haben die genauesten Ausmessungen des Geyserrohres dargethan, dafs keinerlei mechanische Hindernisse in demselben vorhanden sind.

Wenn Heintz der Meinung ist, Donny's Beobachtung, dafs ganz luftfreies Wasser bedeutend über seinen Siedepunkt erhitzt werden könne ohne ins Kochen zu kommen, könne vielleicht einiges Licht auf die Erscheinung werfen, so möchte es ihm wohl schwer fallen, diese Meinung zu rechtfertigen. Zunächst ist zu bedenken, dafs das Geyserwasser durchaus nicht gasfrei ist; ein mechanisches Hindernifs wird dadurch auch nicht hervorgebracht. Warum greift man zu so fern liegenden Erklärungsgründen, während der Druck der Wassersäule Erklärungsgrund genug, und zwar einen durch unzählige Versuche gerechtfertigten liefert. Hr. Heintz kann sich durch einen sehr einfachen Versuch von der Nichtigkeit seiner Einwendungen

überzeugen. Er bringe nur in der Seitenwand eines ungefähr 6 Fufs hohen vertical stehenden cylindrischen Blechrohrs von ungefähr $\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser drei Thermometer an, eines nahe über dem Boden, eines in der Mitte, und eines oben, fülle das Rohr mit Wasser und erwärme von unten, so wird sich bald zeigen, dafs das unterste Thermometer am höchsten, das oberste am niedrigsten steht. Ja, mit einem Rohre von weit geringeren Dimensionen wird der Versuch schon mit vollkommener Sicherheit gelingen.

Die nächste Veranlassung, mich über diesen Gegenstand auszusprechen liegt darin, dafs ich die Bunsen'sche Geysertheorie selbst zum Gegenstand einer genaueren Prüfung gemacht habe. Wenn Bunsen's Erklärung die richtige ist, wenn er die Bedingungen des Phänomens richtig erkannt hat, so mufs man auch im Stande seyn die Erscheinung nachzuahmen, und das ist mir aufs vollständigste gelungen. Mein Geyserapparat, welcher Fig. 6. Taf. III. dargestellt ist hat folgende Einrichtung. Eine Blechröhre von 1,5 Metern Höhe und 1,2 Decimeter Durchmesser, ist unten geschlossen und endigt oben in ein flaches Becken von Blech, welches $0^{m},7$ Durchmesser hat. Ungefähr in $\frac{1}{3}$ der Gesammthöhe ist an dieser Röhre ein aus durchlöchertem Blech gebildetes Kohlenbecken befestigt, welches eine Höhe von ungefähr $0^{m},4$ hat und dessen oberer Durchmesser $0^{m},35$ ist. Dieser Apparat wird durch einen hölzernen Ring getragen, der auf drei Beinen ruht.

Dieses Gefäfs wird nun, bis zur Mündung des Rohres in das Becken, mit Wasser gefüllt, sein unteres Ende in ein etwas grofses mit glühenden Kohlen gefülltes Kohlenbecken gesenkt und auch das am Rohre befindliche Becken mit glühenden Kohlen gefüllt.

So sind alle Bedingungen erfüllt, welche nach Bunsen's Theorie die Eruptionen des Geysers bedingen. Die Wassermasse zwischen den beiden Kohlenbecken wird nach einiger Zeit bis zu der Temperatur erwärmt seyn, welche dem auf ihr lastenden Drucke entspricht. Beginnt nun an der Stelle des oberen Kohlenbeckens zuerst die Dampfbildung,

so

so werden die ersten Dampfblasen blofs ein Aufwallen des Wassers, eine convexe Wölbung desselben in der Mitte des Bassins veranlassen, weil die Dampfblasen in den oberen kälteren Wasserschichten bald wieder verdichtet werden. Allmälig wird aber das obere Wasser theils durch die fortwährende Strömung, theils durch die aufsteigenden Dampfblasen so weit erwärmt, dafs die folgenden Dampfblasen gröfser werden und höher aufsteigen können; ein Theil des Wassers im Rohre wird in Folge davon in das Bassin getrieben und daselbst ausgebreitet, und dadurch eine so namhafte Verminderung des auf den untersten Wasserschichten lastenden Druckes bewirkt, dafs hier auf einmal eine massenhafte Dampfentwickelung stattfinden kann, welche das siedende Wasser $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fufs hoch über das Bassin hinausschleudert.

Unmittelbar auf eine solche Eruption folgt vollkommene Ruhe, erst nach 4 bis 5 Minuten beginnen die kleinen Aufwallungen wieder, welche der nächsten Eruption vorangehen.

Will man den Apparat in dieser Weise längere Zeit im Gange halten, so mufs man von Zeit zu Zeit Wasser nachfüllen, um das zu ersetzen, welches durch Verdampfung und Umherspritzen verloren gegangen ist.

So stellt denn dieser Apparat, wenn auch in kleinem Maafsstabe, die Geysererscheinung der Art nach vollkommen treu dar. Vielleicht liefse sich in der Gröfse des Effectes durch zweckmäfsige Veränderungen in den Verhältnissen des Apparates noch etwas gewinnen. Jedenfalls würde man durch Vergröfserung der Dimensionen, wozu mir leider keine Mittel zu Gebote stehen, weit höhere Eruptionen erzielen können.

Freiburg, den 20. Januar 1850.

IV. *Ueber die Correction der Beobachtungen bei Anwendung ungleicher Flaschen zu den elektrischen Batterien; von K. W.* Knochenhauer.

Bei den Versuchen über die durch eine Nebenbatterie veranlafsten Erscheinungen ist es vornehmlich erforderlich, dafs beide Batterien ganz gleiche Flaschen enthalten, wenn anders die Beobachtungen zu allgemein gültigen Resultaten führen sollen. Da es indefs in der Natur der Sache liegt, dafs man selbst bei aller Vorsorge sich nicht durchaus gleiche Flaschen verschaffen kann, und es von der andern Seite doch gar zu langwierig ist, durch Versetzung der angewandten Flaschen brauchbare Mittelwerthe zu erzielen, so lag mir viel daran, eine Methode zu finden, nach der man die mit nicht ganz gleichen Flaschen gefundenen Zahlenwerthe auf diejenigen reduciren könne, die bei Anwendung gleicher entstanden seyn würden. Eine solche Methode läfst sich nun aus den Thatsachen herleiten, die Dove Ann. Bd. 72, S. 406 über die Flaschensäulen mitgetheilt hat; nur wird es nöthig seyn meine Ansichten über dieselben zuvor kurz zu entwickeln, weil ich in einigen Punkten nicht zu denselben Resultaten gelangt bin.

Ladet man zunächst eine nicht isolirte Flasche mit positiver Elektricität, indem man, um den herrschenden Sprachgebrauch beizubehalten, eine Elektricitätsmenge Q hineinleitet, so wird auf der äufseren Belegung eine Menge negativer Elektricität $= m\,Q$ gebunden; von der eingeführten Elektricität bindet diese wieder $+m^2\,Q$ und $+(1-m^2)\,Q$ bleibt frei; isolirt man also diese geladene Flasche und berührt die innere Belegung ableitend, so geht $(1-m^2)\,Q$ zum Erdboden, und die äufsere Belegung erlangt $m(1-m^2)\,Q$ freie negative Elektricität. Wenn man zweitens die Flasche bei der Ladung isolirt aufstellt, so dafs man die Ableitung von der äufseren Belegung zu jeder Zeit sowohl herstellen als unterbrechen kann, so sey aufsen bereits $-m\,Q$ gebun-

den und man hebe jetzt die Ableitung auf, so bindet jedes auf die innere Belegung noch übergeführte Quantum $+Q'$ aufsen zwar auch $-mQ'$, zugleich aber bleibt auch $+mQ'$ frei, und die beiden Quanta $-mQ'$ und $+mQ'$ zusammenwirkend üben auf die innere Belegung keinen Einfluſs aus, sondern lassen dort $+Q'$ frei. Endlich seyen drittens die inneren Belegungen zweier Flaschen metallisch verbunden und ebenso die äuſsern unter einander, so bekommt jede Flasche die ihrer Gröſse entsprechende Ladung, beide aber besitzen gleiche Spannung der freien Elektricität, die durch Division der freien Elektricitätsmenge in jeder mit der Fläche ihrer Belegung erhalten wird. Da nun bei den Flaschen die inneren und äuſseren Belegungen einander gleich sind, so folgt auch, daſs bei leitender Verbindung der inneren Belegung einer Flasche mit der äuſsern einer andern auf beiden Belegungen das Gleichgewicht in der freien Spannung bestehen muſs. Aus den vorstehenden drei Sätzen, die wohl allgemein anerkannt werden, ergiebt sich unmittelbar folgende Vertheilung der Elektricität, der freien sowohl als der gebundenen, in mehreren an Bindungskraft gleichen und zu einer Säule isolirt aufgestellten Flaschen, von denen die erste, welche mit dem Erdboden ableitend verbunden ist, eine belegte Fläche $= n's$ {n' die Zahl und s die angenommene Flächeneinheit}, die darauf folgende eine Fläche $n''s$, die dritte eine Fläche $= n'''s$ u. s. f. enthält bis zu der Flasche hin, welche, als die letzte positive Elektricität unmittelbar vom Conductor der Maschine empfängt. Zur Abkürzung wollen wir die gebundene Elektricität in Klammern [] einschlieſsen, die freie ohne Weiteres hinsetzen.

Erste Flasche.

Aeuſsere Belegung: $-[Q]$.

Innere Belegung: $\varphi Q + [mQ]$, wo $\varphi + m : 1 = 1 : m$

oder $\varphi = \frac{1-m^2}{m}$ ist; also

freie Spannung $E' = \frac{\varphi Q}{s}\left(\frac{1}{n'}\right)$.

Zweite Flasche.

Aeufsere Belegung: $\frac{\varphi Q n''}{n'} - \left[\frac{Q}{m} + \frac{\varphi Q n''}{n'}\right]$.

Innere Belegung: $\frac{\varphi Q n''}{m}\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right) + [Q]$; also

freie Spannung $E'' = \frac{\varphi Q}{m s}\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)$.

Dritte Flasche.

Aeufsere Belegung: $\frac{\varphi Q n'''}{m}\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)$

$$- \left[\frac{Q}{m^2} + \frac{\varphi Q}{m}\left(\frac{n'''+n''}{n'} + \frac{n'''}{n''}\right)\right].$$

Innere Belegung: $\frac{\varphi Q n'''}{m^2}\left\{\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''}\left(1 + m\varphi\frac{n''}{n'}\right)\right\}$

$$+ \left[\frac{Q}{m} + \frac{\varphi Q n''}{n'}\right]; \text{ also}$$

freie Spannung $E''' = \frac{\varphi Q}{m^2 s}\left\{\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''}\left(1 + m\varphi\frac{n''}{n'}\right)\right\}$.

Vierte Flasche.

Aeufsere Belegung: $\frac{\varphi Q n''''}{m^2}\left\{\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''}\left(1 + m\varphi\frac{n''}{n'}\right)\right\}$

$$- \left[\frac{Q}{m^3} + \frac{\varphi Q}{m^2}\left(\frac{n''''+n'''+n''}{n'} + \frac{n''''+n'''}{n''} + \frac{n''''}{n'''}\right)\right].$$

Innere Belegung: $\frac{\varphi Q n''''}{m^3}\left\{\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''}\left(1 + m\varphi\frac{n''}{n'}\right)\right.$

$$\left. + \frac{1}{n''''}\left(1 + m\varphi\frac{n'''+n''}{n'} + m\varphi\frac{n'''}{n''}\right)\right\}$$

$$+ \left[\frac{Q}{m^2} + \frac{\varphi Q}{m}\left(\frac{n'''+n''}{n'} + \frac{n'''}{n''}\right)\right]; \text{ also}$$

freie Spannung $E'''' = \frac{\varphi Q}{m^3 s}\left\{\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''}\left(1 + m\varphi\frac{n''}{n'}\right)\right.$

$$\left. + \frac{1}{n''''}\left(1 + m\varphi\frac{n'''+n''}{n'} + m\varphi\frac{n'''}{n''}\right)\right\}.$$

Die Entwicklung läfst sich leicht fortsetzen, und es werde demnach die freie Spannung in der $k$ten Flasche allgemein mit

$$E^k = \frac{\varphi Q}{m^{k-1} s}\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)$$

bezeichnet. Diese Formel erlangt einen weiteren Umfang

durch folgende Betrachtungen. Wenn die erste Flasche mit der Lane'schen Flasche verbunden ist und durch diese die Ableitung von $+Q$ bewirkt wird, so entsteht bei der allmäligen Ladung der Maafsflasche eine nach und nach wachsende freie Spannung p auf der Aufsenseite der ersten Flasche, die sich durch alle übrigen fortpflanzt und in der $k$ten, mit Uebergehung der den Factor φ enthaltenden Glieder, als $\frac{p}{m^k}$ erscheint. Nimmt man ferner die bindende Kraft der Flaschen nicht als gleich an, geht sie vielmehr bei einer Flasche φ in $\varphi' = \frac{1}{a}\varphi$ über, wo, wenn man nicht absichtlich Flaschen von dünnerem und stärkerem Glase combinirt, sondern, wie es bei Batterien gewöhnlich ist, doch so weit als möglich gleiche Flaschen mit einander verbindet, a nicht viel von der Einheit verschieden ist, so ändert sich in den obigen Formeln nur das zu der betreffenden Flasche gehörige n in an, d. h. die belegte Fläche wird im Verhältnifs von $1:a$ scheinbar vergröfsert oder verringert, und man kann, ohne für die Instrumente wenigstens, mit welchen wir beobachten, einen irgendwie bemerkbaren Fehler herbeizuführen, statt des zu φ' gehörigen m', das bis auf die zweite Potenz von $\varphi = m + \frac{a-1}{2a}\varphi$ ist, m beibehalten. Diese Substitution von $\frac{1}{a}\varphi$ für φ' hat bei einfachen Flaschen oder Batterien allgemeine Gültigkeit, da m in der Formel E' ausfällt. Sobald endlich ein Glied in der Flaschensäule aus mehreren zu einer Batterie vereinigten Flaschen besteht, so begreift man unter ns die gesammte belegte Oberfläche, weil durch das nähere Aneinanderrücken der einzelnen Flaschen in der Vertheilung der Elektricität auf die innere Belegungen bis jetzt keine gegenseitige Störung bemerkt worden ist, und diese, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen werden, auch bei den äufsern Belegungen nicht vorkommt. Die allgemeine Formel findet demnach auch auf die Zusammenordnung von Batterien zu Flaschensäulen Anwendung, und n

bezeichnet bei lauter gleichen Flaschen, von denen jede eine belegte Fläche s hat, die Zahl der Flaschen in den einzelnen Batterien. Will man zur gröfseren Vereinfachung $m=1$ setzen und φ^2 vernachlässigen, so hat man allgemein bei k mit einander zur Säule verbundenen Batterien von n', n'', n'''.... Flaschen die freie Spannung im Innern der $i$ten oder

$$E^i = \frac{\varphi Q}{s}\left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''} + \ldots.. + \frac{1}{n^i}\right.$$

und bei Batterien von durchweg gleicher Flaschenzahl n

$$E^i = \frac{\varphi Q i}{n s}.$$

Bei der Messung des Entladungsstroms im Schliefsungsbogen, welcher das erste mit dem letzten Gliede einer Säule verbindet, gilt, wie sonst überall, für die Grade ϑ im Luftthermometer

$$\vartheta = \alpha i^2 t,$$

worin α eine Constante, i die Intensität des Stromes und t die Entladungsdauer bezeichnet. Es ist aber bekanntlich i proportional zu $\frac{E}{w}$, wenn w den Gesammtwiderstand im Schliefsungsbogen und in der Flaschensäule angiebt, und t ist einmal proportional zu w, dann aber, wie bereits Dove nachgewiesen hat, auch umgekehrt proportional zu dem Grade, in dem die Säule bei gleicher zur Ladung verwandten Elektricitätsmenge die freie Spannung in sich steigert. Bisher, wo uns nur einfache Batterien vorlagen, setzten wir t kurzweg proportional zu s, welches hier die gesammte belegte Fläche ausdrückte, gegenwärtig, wo die Säule in den Kreis der Betrachtung gezogen ist, müssen wir allgemeiner t proportional zu $\frac{m^{k-1}s}{\varphi\left\{\frac{1}{n'}+\frac{1}{n''}+\frac{1}{n'''}\left(1+m\varphi\frac{n''}{n'}\right)+\ldots\right\}}$ oder zu $\frac{m^{k-1}s}{\varphi\,\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)}$ annehmen: daher ist die allgemeine Wärmeformel, wenn man die für gegebene Flaschen constanten

Gröfsen m und φ mit α vereinigt und die Flächeneinheit $s=1$ setzt,

$$\vartheta=\alpha\left(\frac{E}{w}\right)^2\frac{w}{\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)}=\alpha\,\frac{(E)^2}{w\,\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)}.$$

Zu meinen Versuchen standen mir nur vier Flaschen zu Gebote, die, nach dem bereits früher Beigebrachten, weder an Gröfse noch an bindender Kraft ganz gleich sind. Da nun aber zufolge der obigen Formeln es gleich ist, ob die freie Spannung in den Flaschen einer Batterie durch ungleich grofse Belegung oder durch ungleiche Glasstärke verändert wird, indem man beide Umstände immer so ansehen kann, als wäre nur eine ungleiche belegte Fläche in den einzelnen Flaschen vorhanden, so lassen sich aus meinen, Ann. Bd. 78, S. 42 mitgetheilten, Versuchen nach der Formel $\vartheta=\alpha\,\frac{(E)^2}{w\left(\frac{1}{n}\right)}=\alpha\,\frac{(E)^2 n}{w}$ die Werthe von n für die einzelnen Flaschen in der Weise berechnen, dafs man die Belegungsfläche s der supponirten mittleren Flasche als Einheit annimmt. Aus den Versuchen der ersten Abtheilung ergiebt sich hiernach für Flasche 1 $n=0983$, Fl. 2 $n=1{,}067$, Fl. 3 $n=0{,}897$, Fl. 4 $n=1{,}053$; aus der zweiten Abtheilung für Flasche 1 $n=0{,}985$, Fl. 2 $n=1{,}078$, Fl. 3 $n=0{,}882$, Fl. 4 $n=1{,}055$; im Mittel also für Flasche 1 $n=0{,}984$, Fl. 2 $n=1{,}072$, Fl. 3 $n=0{,}890$, Fl. 4 $n=1{,}054$.

Um auch m zu bestimmen, wurde Flasche 1 isolirt aufgestellt und die innere Belegung mit dem Arm des Conductors der Maschine unmittelbar verbunden; jener wurde von den zuvor auf gleichen Abstand der Kugeln eingestellten Funkenmesser und Auslader, jener mit der inneren und äufseren Belegung der Flasche in Verbindung gebracht, während dieser über sich die an der äufseren Belegung frei gewordene positive Elektricität zur Erde ableitete. Bis zur Entladung über den Funkenmesser wurden am Auslader im Mittel 63 Funken gezählt. Hiernach kam der Auslader zwischen Conductor und innere Belegung und es wa-

ren im Mittel 103 Funken erforderlich, um die Entladung der Flasche über dem Funkenmesser zu bewirken. Da in ersterem Falle mit jedem gezählten Funken eine Elektricitätsmenge in die Flasche gelangt, die von der durch die Stellung der Kugeln am Funkenmesser bedingten Intensität die innere Belegung und den Conductor zugleich bedeckt, im anderen eine Elektricitätsmenge, die von gleicher Intensität den Conductor allein bedeckt, so bekommt man die Funkenzahl, die der inneren Fläche der Flasche entspricht $=162$, und die innere Fläche der Flasche würde sich zur Oberfläche des Conductors wie $40:63$ verhalten. Der Conductor meiner Maschine, der eine Kugel bildet, enthält aber mit Ausnahme der Einsauger und des hinteren beweglichen Arms 316 □ Zoll, die Belegung der Flasche beträgt 200 □ Zoll, so daſs das angegebene Verhältniſs auch wirklich der dritten Messung entspricht. Aus den vorstehenden, auf die mittlere Flasche reducirten Angaben folgt $\varphi=0{,}006$, $m=0{,}997$ und $\frac{1}{m}=1{,}003$.

Nach diesen Vorbereitungen beobachtete ich zunächst die freie Spannung, um die Formel für E zu prüfen. Hierzu wurden die Flaschen auf einen Fuſs hohen ganz gläsernen Schemel gesetzt und die innere Belegung jedes Gliedes der Säule durch einen 2′ langen Kupferdraht von der gewöhnlichen Stärke aber von der neuen Sorte (s. meine letzte Abh. in d. Bd. S. 255) mit der äuſseren Belegung des nach dem Conductor der Maschine zu vorhergehenden Gliedes in sichere Verbindung gebracht, wobei die einzelnen Glieder so weit von einander entfernt standen, als es die 2′ Kupferdraht zulieſsen; bildeten 2 oder 3 Flaschen ein Glied, so waren sie neben einander auf die gewöhnliche Weise zur Batterie verbunden. Um die verschiedenen Säulen zu bezeichnen, nenne ich die Flaschen, die vom Conductor ab sich folgen, jedes Glied vom anderen durch einen Punkt getrennt; Glieder aus mehreren Flaschen erhalten die Nummer derselben durch + vereinigt. Z. B. Batt. 1. 2. 3. 4 bezeichnet eine viergliedrige Säule, in der vom Conductor

ab Flasche 1, 2, 3, 4 auf einander folgen; Batt. 1. 2+3. 4 ist eine dreigliedrige Säule. Die äufserste Flasche vom Conductor ab, die bei Aufstellung der Formel als die erste betrachtet wurde, stand mit einer ganz kleinen Lane'schen Flasche in Verbindung, deren Selbstentladungen die Zahlen für Q angaben. Nach der ersten Reihe zerbrach diese Flasche, und die beiden folgenden Reihen wurden mit einer anderen angestellt, deren Kugeln für die dritte Reihe noch etwas näher an einander gestellt waren. Bestand nun die Säule z. B. aus 1. 2. 3. 4, so wurde die eine Kugel des Funkenmessers mit der inneren Belegung der Flasche 1 verbunden, die andere Kugel nach einander mit der äufseren Belegung der Flasche 4, 3, 2 oder 1, und Q gezählt, bis die Entladung der Batterie über dem Funkenmesser erfolgte. Die durch den Stand desselben bestimmte freie Spannung wurde durch dieselben Zahlen ausgedrückt, die ich schon früher unter der Bezeichnung $\left(\frac{q}{s}\right)$ angegeben habe; in den folgenden Tabellen enthält sie die zweite Columne unter E, während die erste den Abstand der Kugeln des Funkenmessers (FM) in pariser Linien angiebt. Zur Berechnung der Beobachtungen wurde die obige Formel unter die Form

$$E^k = C\,Q\,\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)$$

gebracht, worin die Constante C die Gröfse φ, die Flächeneinheit s und die den Zahlen für E und Q zum Grunde liegenden Einheiten zu gleicher Zeit umfafst, $\Sigma^k\left(\frac{1}{n}\right)$ wurde streng nach den beigebrachten Werthen für m, φ und den verschiedenen Angaben für n berechnet, doch wurde die ganz unbedeutende durch die Lane'sche Flasche bewirkte Differenz zwischen p und $\frac{p}{m^k}$ übergegangen. War also in dem angeführten Beispiele die innere Belegung von Fl. 1 mit der äufseren von 4 durch den Funkenmesser verbunden, so gab E den Werth von E^{IV}, war die innere Belegung von Fl. 1. mit der äufseren von 3 verbunden, so gab

E den Werth von $E^{IV}-E'$, und so fort $E^{IV}-E''$, $E^{IV}-E'''$, so dafs die Bezeichnungen in den Tabellen unmittelbar angeben, bei welcher Verbindung der Glieder die Entladung über den Funkenmesser erfolgte. Die Constante C wurde als Mittel aus allen Beobachtungen gezogen. Dafs übrigens vor jedem einzelnen Versuche alle Flaschen sorgfältig entladen werden müssen, versteht sich von selbst. Die Formel bewährte sich durchweg, ja die Uebereinstimmung würde vielleicht noch gröfser seyn, wenn die Lane'sche Flasche eine ganze Reihe hindurch so constant bliebe, dafs sich bei der Repetition rückwärts nicht noch bemerkbare kleinere Differenzen hervorstellten: doch könnte der Grund auch in dem etwas veränderten Zustande der Maschine oder selbst in dem etwas veränderten Luftzustande des Zimmers liegen. Jede Reihe wurde übrigens vor- und rückwärts in einem Zuge beendet.

Erste Reihe. $C=1,736.$ 1)

		Batt. 1. 2. 3. 4.							
F M.	E.	E^{IV}.		$E^{IV}-E'$.		$E^{IV}-E''$.		$E^{IV}-E'''$.	
		Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
‴ 0,49	13,25	—	—	—	—	—	—	7,1	7,2
0,69	17,25	—	—	—	—	—	—	9,4	9,4
0,89	21,25	—	—	—	—	6,0	6,1	11,6	11,6
1,29	29,25	—	—	—	—	8,2	8,4	—	—
1,69	37,25	—	—	6,9	6,9	10,5	10,7	—	—
2,09	45,25	—	—	8,5	8,3	—	—	—	—
2,49	53,25	7,6	7,5	9,7	9,8	—	—	—	—
2,89	61,25	8,7	8,6	—	—	—	—	—	—
3,29	69,25	9,9	9,8	—	—	—	—	—	—

1) Diese Reihe bietet die gröfste Differenz mit Dove's Angabe dar; unter der Voraussetzung nämlich, dafs die Flaschen gleich und die freie Spannung der Funkenlänge proportional sey, erhält man nach seiner Formel, wenn man 7,6 bei $E=53,25$ zum Grunde legt, folgende Berechnung, in der zur Raumersparnifs die Zahlen neben einander gesetzt sind:

E^{IV}.		$E^{IV}-E'$.		$E^{IV}-E''$.		$E^{IV}-E'''$.	
Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
7,6	7,6	6,9	9,1	6,0	10,9	7,1	23,9
8,7	8,8	8,5	11,3	8,2	15,7	9,4	33,7
9,9	10,0	9,7	13,5	10,5	19,5	11,6	43,4

Wie ich mir diese bebeutende Differenz erklären soll, weifs ich nicht.

Zweite Reihe. $C = 1{,}408$.

FM.	E.	Batt. 1. 2. 4.					
		E''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.	
		Q beob	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
''' 0,49	13,25	—	—	—	—	9,0	9,1
0,89	21,25	—	—	—	—	14,6	14,6
1,29	29,25	—	—	—	—	20,0	20,1
1,69	37,25	—	—	13,6	13,4	—	—
2,49	53,25	13,0	12,9	19,2	19,2	—	—
3,29	69,25	16,7	16,8	—	—	—	—

Batt. 1. 2. 3+4.						Batt. 1. 2+3. 4.					
E'''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.		E''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.	
Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
—	—	—	—	9,2	9,1	—	—	—	—	9,0	9,1
—	—	—	—	14,9	14,6	—	—	—	—	14,7	14,6
—	—	11,0	10,6	20,9	20,1	—	—	—	—	20,4	20,1
—	—	13,7	13,4	—	—	—	—	16,6	17,7	—	—
15,4	15,2	19,4	19,2	—	—	15,0	15,1	23,9	24,4	—	—
19,7	19,8	—	—	—	—	19,5	19,7	—	—	—	—

Batt. 1+3. 2. 4.						Batt. 1. 4.			
E'''.		$E'' - E'$.		$E''' - E''$.		E''.		$E'' - E'$.	
Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
—	—	—	—	17,0	17,2	—	—	9,0	9,2
—	—	—	—	28,0	27,7	—	—	14,6	14,8
—	—	14,0	14,0	—	—	10,4	10,5	20,0	20,3
10,9	10,9	17,7	17,8	—	—	13,2	13,4	—	—
15,5	15,5	—	—	—	—	19,0	19,2	—	—
20,0	20,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Batt. 1+2. 4.		Batt. 1+2+3. 4.	
E''.		E''.	
Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
—	—	—	—
—	—	—	—
14,5	14,4	16,1	16,1
18,2	18,4	20,5	20,5
25,7	26,2	29,4	29,3
—	—	—	—

Dritte Reihe. $C = 1,212$.

FM.	E.	Batt. 1. 3. 2. 4. E^{IV}.		$E^{IV} - E'$.		$E^{IV} - E''$.		$E^{IV} - E'''$.	
		Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
‴ 0,49	13,25	—	—	—	—	—	—	10,5	10,4
0,89	21,25	—	—	—	—	—	—	17,1	16,7
1,29	29,25	—	—	—	—	10,6	11,0	—	—
1,69	37,25	—	—	9,5	9,8	13,7	14,0	—	—
2,49	53,25	10,5	10,8	13,6	14,0	—	—	—	—
3,29	69,25	13,9	14,0	—	—	—	—	—	—

Batt. 1. 2. 4. E'''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.		Batt. 1. 2+3. 4. E'''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.	
Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
—	—	—	—	10,6	10,6	—	—	—	—	10,6	10,6
—	—	—	—	17,4	17,0	—	—	—	—	17,4	17,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,0	23,4
—	—	15,5	15,6	—	—	—	—	20,1	19,9	—	—
14,9	14,7	22,5	22,3	—	—	17,4	17,6	28,7	28,4	—	—
19,5	19,2	—	—	—	—	22,1	22,9	—	—	—	—

Batt. 1+3. 2. 4. E'''.		$E''' - E'$.		$E''' - E''$.		Batt. 1. 4. E''.		B. 1+3. 4. E''.		B. 1+2+3. 4. E''.	
Q beob	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.	Q beob.	Q ber.
—	—	—	—	20,0	20,0	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	32,0	32,1	—	—	—	—	—	—
—	—	16,6	16,3	—	—	12,2	12,2	16,2	16,2	19,1	18,7
12,4	12,6	21,2	20,7	—	—	16,1	15,6	20,2	20,7	24,0	23,8
17,7	18,0	—	—	—	—	23,0	22,3	29,0	29,5	34,0	34,0
23,0	23,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei den Messungen mit dem Luftthermometer gingen in den Schliefsungsdraht der beiden äufsersten Flaschen aufser dem Luftthermometer selbst und dem Funkenmesser 8' der neuen Sorte Kupferdraht ein, so dafs der Widerstand der Metallleitung bei einem Gliede nach den von mir früher angenommenen Einheiten $= 1,02$ ist und bei jedem weiteren Gliede um 0,03 wächst; dazu kommt der Widerstand in der durchbrochenen Luftschicht. Leider konnte ich diese Versuche nicht unter ähnlichen Verhält-

nissen wie im Sommer anstellen, und so den Werth der Constante α in der Formel

$$\vartheta = \alpha \frac{(E)^2}{w\Sigma^4\left(\frac{1}{n}\right)}$$

aus den früheren Beobachtungen entlehnen, der sich freilich auch um etwas weniges geändert haben könnte, seitdem in das Instrument ein neuer Platindraht, übrigens von gleicher Länge und Stärke wie der frühere, eingekittet worden ist. Als ich nämlich im geheitzten Zimmer experimentiren wollte, kam das Thermometer bei geschlossener Klappe nicht ganz zur festen Ruhe; so lange das Feuer im Ofen brannte, ging die Spiritussäule herab, und umgekehrt stieg sie, nachdem das Feuer ausgegangen war. Ich war deshalb genöthigt, im ungeheitzten Raume bei einer Temperatur von etwa 0° zu operiren, wodurch sich die Constante α von ihrem früheren Werthe 0,0060 auf 0,0054, gemäfs den mit einer Flasche allein angestellten Beobachtungen, erniedrigte; in dem noch mäfsig warmen Zimmer am vorhergehenden Tage, wo das Thermometer wieder leidlich zu brauchen war, war sie 0,0057 gewesen. Schon früher im Sommer habe ich diese Aenderung beim Temperaturwechsel, wenn auch im geringeren Grade, wahrgenommen und in meiner letzten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht. Die Flaschensäulen geben der Formel gut entsprechende Resultate, nur bieten sie die auffallende Erscheinung dar, dafs der Widerstand der Luft für sie geringer, wahrscheinlich $\frac{2}{3}$ mal so grofs ist, als für einfache Batterien oder Flaschen; da jedoch die Beobachtungen mit den wenigen Flaschen, die mir zu Gebote standen, meist nur kleine Zahlen für ϑ liefern und ich anzunehmen geneigt bin, dafs die sehr kleinen Zahlen bei der niedrigen Temperatur etwas zu gering ausfallen, so habe ich Bedenken getragen, den hier vorliegenden Widerstand der Luft streng festzusetzen, es vielmehr vorgezogen, zu Gunsten der Beobachtungen bei $E = 37{,}25$ den Widerstand zu 0,23, bei $E = 53{,}25$ zu 0,41, bei $E = 69{,}25$ zu 0,62 und bei $E = 85{,}25$ zu 0,88 zu rechnen. Den an-

gegebenen Unterschied im Widerstande verbürgen aber nicht nur sämmtliche Flaschensäulen, sondern ich fand ihn auch bei den Beobachtungen im mäfsig warmen Zimmer vollkommen bestätigt. Die Versuche selbst giebt folgende Reihe:

FM.	E.	Batt. 1.		Batt. 1+2+3. 4		Batt.+3. 4.		Batt. 1. 4.	
		ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.
‴ 1,69	37,25	5,6	5,8	4,5	4,5	3,9	4,0	2,8	3,0
2,49	53,25	9.6	9,7	8,1	8,1	7,1	7,1	5,2	5,3
3,29	69,25	13,2	13,2	11,8	12,0	10,4	10,4	7,9	7,8
4,09	85,25	16,7	16,8	15,6	15,7	13,9	13,7	10,3	10,3

Batt. 1. 2. 4.		Batt. 1+3. 2. 4.		Batt. 1. 2+3. 4.		Batt. 1. 3. 2. 4.	
ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.
—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	3,8	4,2	4,2	4,1	4,1	2,4	2,5
5,3	5,3	6,3	6,3	6,1	6,1	3,8	3,7
7,0	6,8	8,4	8,2	8,2	8,0	4,9	4,8

Nachdem nun in dem Vorstehenden durch die Messungen die Gültigkeit der oben aufgestellten Formeln und damit der Satz erwiesen ist, dafs die Entladungsdauer der Batterie nicht, wie bisher angenommen wurde und wie es bei ganz gleichartigen Flaschen in einfacher Batterie auch der Fall ist, zu der Gröfse der belegten Fläche proportional wächst, sondern vielmehr zu dem Grade umgekehrt proportional ist, in dem die Batterie bei gleicher Ladung die freie Spannung der Elektricität in sich steigert, so wird es möglich, den Werth der einzelnen Flaschen aus Thermometerbeobachtungen festzusetzen und es dabei unentschieden zu lassen, ob bei gleicher Ladung zur Vermehrung oder Verminderung der freien Spannung in einer Flasche die kleinere oder gröfsere belegte Fläche, oder umgekehrt die gröfsere oder geringere Glasstärke beitrage. Schon oben habe ich aus meinen früheren Beobachtungen die Werthe gezogen, welche meinen 4 Flaschen zukommen; ich will also jetzt nur noch an einem Beispiele zeigen, dafs die so festgestellte Correction allgemeine Anwendung findet. In meiner letzten Abhandlung S. 255 d. Bd. hatte ich die Ne-

benbatterie aus Flasche 1+2 gebildet, in die Hauptbatterie dagegen erst Flasche 4, dann Flasche 3 genommen, und dadurch beträchtlich von einander abweichende Zahlen für das Verhältnifs $\frac{n}{h}$ gefunden. Da Batt. 1+2 nach dem Obigem einen Werth von 2,056, Flasche 4 einen Werth von 1,054 und Flasche 3 von 0,890 hat, so müssen die beobachteten Verhältnifszahlen $\frac{n}{h}$ auf den Fall, dafs die belegte Fläche in der Hauptbatterie unter sonst gleichen Umständen gerade halb so grofs ist als diejenige der Nebenbatterie, in der ersten Reihe durch Multiplication mit $\frac{2 \times 1{,}054}{2{,}056} = 1{,}025$, in der zweiten durch Multiplication mit $\frac{2 \times 0{,}890}{2{,}056} = 0{,}866$ reducirt werden, und man erhält dann folgende Zusammenstellung:

	1. *M* getrennt.		2. *M* gemeinsam.	
	N=5'5 K.+Pl. $\frac{n}{h}$	N=3',5 K.+2 Pl. $\frac{n}{h}$	N=5',5 K.+Pl. $\frac{n}{h}$	N=3',5 K.+2 Pl. $\frac{n}{h}$
aus Hptbtt. Fl. 4.	1,269	0,924	1,576	1,325
	1,250	0,927	1,560	1,312
	1,199	0,920	1,516	1,284
aus Hptbtt. Fl. 3.	1,257	0,975	1,501	1,328
	1,223	0,951	1,476	1,287
	1,197	0,967	1,464	1,290
Mittel	1,232	0,944	1,515	1,304

Die Differenzen sind nach der Correction nicht gröfser, als man sie sonst auch bei gleichen, nur zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Reihen findet; somit bewährt sich die vorgeschlagene Reductionsmethode an diesen Beobachtungen vollkommen.

V. *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; von R. Clausius.*

Seit man mit Hülfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch practisch darauf hingewiesen hat, eine gewisse Arbeitsgröfse als Aequivalent für die dazu nöthige Wärme zu betrachten, lag es nahe, auch theoretisch eine bestimmte Beziehung zwischen einer Wärmemenge und der durch sie möglicher Weise hervorzubringenden Arbeit vorauszusetzen, und diese Beziehung zu benutzen, um aus ihr Schlüsse über das Wesen und die Gesetze der Wärme selbst abzuleiten. Es sind auch in der That schon einige erfolgreiche Versuche der Art gemacht; doch glaube ich, dafs der Gegenstand damit noch nicht erschöpft ist, sondern die fortgesetzte Beachtung der Physiker verdient, indem sich theils gegen die bisher gezogenen Schlüsse noch erhebliche Einwendungen machen lassen, theils andere Schlüsse, zu welchen sich Gelegenheit bietet, und welche zur Begründung und Vervollständigung der Wärmetheorie wesentlich beitragen können, entweder noch ganz unerwähnt geblieben, oder doch noch nicht mit hinlänglicher Bestimmtheit ausgesprochen sind.

Die wichtigste hierher gehörige Untersuchung rührt von S. Carnot her[1]) und die Ideen dieses Autors sind später noch auf eine sehr geschickte Weise von Clapeyron *analytisch* dargestellt[2]). Carnot weist nach, dafs jederzeit, wenn Arbeit durch Wärme geleistet wird, und nicht zugleich eine blei-

1) *Réflexion sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propre à déveloper cette puissance, par S. Carnot. Paris* 1824. Ich habe mir dieses Werk selbst nicht verschaffen können, sondern kenne es nur aus den Bearbeitungen von Clapeyron und Thomson, und aus der letzteren sind auch die weiter unten angeführten Stellen entnommen.

2) *Journ. de l'école polytechnique T. XIX.* (1834) und Pogg. Ann. Bd. LIX.

bleibende Veränderung in dem Zustande des wirksamen Körpers eintritt, eine gewisse Wärmemenge von einem warmen zu einem kalten Körper übergeht, wie z. B. bei der Dampfmaschine durch Vermittelung des Dampfes, welcher sich im Kessel entwickelt und dann im Condensator wieder niederschlägt, Wärme vom Heerde, zum Condensator übergetragen wird. Diese *Uebertragung* nun betrachtet er als die der hervorgebrachten Arbeit entsprechende Wärmeveränderung. Er sagt ausdrücklich, dafs dabei keine Wärme *verloren* gehe, sondern die *Quantität* derselben unverändert bleibe, indem er hinzufügt: „Diese Thatsache ist nie bezweifelt worden; sie ist zuerst ohne Untersuchung angenommen, und dann in vielen Fällen durch calorimetrische Versuche bestätigt. Sie zu verneinen würde heifsen, die ganze Theorie der Wärme, in welcher sie der Hauptgrundsatz ist, umstofsen".

Ich weifs indessen nicht, dafs es experimentell hinlänglich feststeht, dafs bei der Erzeugung von Arbeit nie ein Verlust von Wärme stattfinde; vielmehr kann man vielleicht mit gröfserem Rechte das Gegentheil behaupten, dafs, wenn ein solcher Verlust auch noch nicht direct nachgewiesen ist, er doch durch andere Thatsachen nicht nur zulässig, sondern sogar höchst wahrscheinlich gemacht wird. Wenn man annimmt, die Wärme könne, ebenso wie ein Stoff, nicht an Quantität geringer werden, so mufs man auch annehmen, dafs sie sich nicht vermehren könne. Es ist aber fast unmöglich z. B. die durch Reibung verursachte Erwärmung ohne eine Vermehrung der Wärmequantität zu erklären, und durch die sorgfältigen Versuche von Joule, bei welchen auf sehr verschiedene Weisen unter Anwendung von mechanischer Arbeit Erwärmung hervorgerufen wurde, ist aufser der Möglichkeit, die Wärmequantität überhaupt zu vermehren, auch der Satz, dafs die Menge der neu erzeugten Wärme der dazu angewandten Arbeit proportional sey, fast zur Gewifsheit geworden. Dazu kommt noch, dafs in neuerer Zeit immer noch mehr Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, dafs die Wärme

nicht ein Stoff sey, sondern in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper bestehe. Wenn dieses richtig ist, so muſs sich auf die Wärme auch der allgemeine Satz der Mechanik anwenden lassen, daſs eine vorhandene Bewegung sich in Arbeit umsetzen kann, und zwar so, daſs der Verlust an lebendiger Kraft der geleisteten Arbeit proportional ist.

Diese Umstände, welche auch Carnot sehr wohl kannte, und deren Gewicht er ausdrücklich zugestanden hat, fordern dringend dazu auf, die Vergleichung zwischen Wärme und Arbeit, auch unter der abweichenden Voraussetzung vorzunehmen, daſs zur Erzeugung von Arbeit nicht bloſs eine Aenderung in der *Vertheilung* der Wärme, sondern auch ein wirklicher *Verbrauch* von Wärme nöthig sey, und daſs umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit wiederum Wärme *erzeugt* werden könne.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Holtzmann[1]) scheint es anfangs, als wolle der Verfasser den Gegenstand von diesem letzteren Gesichtspunkte aus betrachten. Er sagt (S. 7): „die Wirkung der zu dem Gase getretenen Wärme ist somit entweder Temperaturerhöhung, verbunden mit Vermehrung der Elasticität, oder eine mechanische Arbeit, oder eine Verbindung von beiden, und eine mechanische Arbeit ist das Aequivalent der Temperaturerhöhung. Die Wärme kann man nur durch ihre Wirkungen messen; von den beiden genannten Wirkungen paſst hierzu besonders die mechanische Arbeit, und diese soll in dem Folgenden hierzu gewählt werden. Ich nenne Wärmeeinheit die Wärme, welche bei ihrem Zutritte zu Gas die mechanische Arbeit *a* zu leisten vermag, d. h. um bestimmte Maaſse zu gebrauchen, die *a* Kilogramme auf 1 Meter erheben kann". Später (S. 12.) bestimmt er auch den Zahlenwerth der Constanten *a* auf dieselbe Weise wie es schon früher von Meyer geschehen ist[2]), und er-

1) Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe; von C. Holtzmann. Mannheim 1845; auch Pogg. Ann. Bd. 72*a*.

2) Ann. der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig Bd. XLII. S. 239.

hält eine Zahl, die ganz dem von Joule auf verschiedene andere Weisen bestimmten Wärmeaequivalente entspricht. Bei der weitern Ausführung der Theorie aber, nämlich bei der Entwickelung der Gleichungen, durch welche die von ihm gezogenen Schlüsse vermittelt werden, verfährt er ebenso wie Clapeyron, so dafs darin doch wieder stillschweigend die Annahme liegt, dafs die Quantität der Wärme constant sey.

Viel klarer ist der Unterschied der beiden Betrachtungsweisen von W. Thomson aufgefafst, welcher die Carnot'sche Abhandlung durch Anwendung der neueren Beobachtungen von Regnault über die Spannkraft und latente Wärme des Wasserdampfes vervollständigt hat [1]). Dieser spricht die Hindernisse, welche der unbedingten Annahme der Carnot'schen Theorie entgegenstehen, bestimmt aus, mit besonderer Hinweisung auf die Untersuchungen von Joule, und hebt auch einen principiellen Einwand, der sich dagegen machen läfst, hervor. Wenn nämlich auch bei jeder Erzeugung von Arbeit, so fern der wirksame Körper nach ihrer Erzeugung wieder in demselben Zustande ist, wie vorher, Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper übergeht, so wird doch nicht umgekehrt bei jedem solchen Uebergange auch Arbeit erzeugt, sondern die Wärme kann auch durch einfache Leitung übergeführt werden, und in allen diesen Fällen würde also, wenn der blofse Uebergang von Wärme das wahre Aequivalent der Arbeit wäre, ein Verlust von Arbeitskraft in der Natur stattfinden, was nicht wohl denkbar ist. Dessen ungeachtet kommt er zu dem Schlusse, dafs bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft das von Carnot angenommene Princip doch noch als die wahrscheinlichste Grundlage einer Untersuchung über die bewegende Kraft der Wärme zu betrachten sey, indem er sagt: „wenn wir dieses Princip verlassen, so stofsen wir auf unzählige andere Schwierigkeiten, welche ohne fernere experimentelle Untersuchung und ohne einen vollstän-

1) *Transact. of the Royal Soc. of Edinb. V. XVI.*

digen Neubau der Wärmetheorie von Grund auf unüberwindlich sind".

Ich glaube aber, dafs man vor diesen Schwierigkeiten nicht zurückschrecken darf, und sich vielmehr mit den Folgen der Idee, dafs die Wärme eine Bewegung sey, möglichst vertraut machen mufs, indem man nur dadurch die Mittel gewinnen kann, dieselbe zu bestätigen oder zu widerlegen. Auch halte ich die Schwierigkeiten nicht für so bedeutend, wie Thomson, denn wenn man auch in der bisher gebräuchlichen *Vorstellungsweise* Einiges ändern mufs, so kann ich doch mit *erwiesenen Thatsachen* nirgends einen Widerspruch finden. Es ist nicht einmal nöthig, die Carnot'sche Theorie dabei ganz zu verwerfen, wozu man sich gewifs schwer entschliefsen würde, da sie zum Theil durch die Erfahrung eine auffallende Bestätigung gefunden hat. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dafs nicht das eigentliche Grundprincip von Carnot, sondern nur der Zusatz, *dafs keine Wärme verloren gehe,* der neuen Betrachtungsweise entgegenstehe, denn es kann bei der Erzeugung von Arbeit sehr wohl beides gleichzeitig stattfinden, dafs eine gewisse Wärmemenge *verbraucht* und eine andere von einem warmen zu einem kalten Körper *übergeführt* wird, und beide Wärmemengen können zu der erzeugten Arbeit in bestimmter Beziehung stehen. Es wird dieses im Nachstehenden noch deutlicher werden, und es wird sich dabei zeigen, dafs die aus beiden Annahmen gefolgerten Schlüsse nicht nur neben einander bestehen können, sondern sich sogar gegenseitig bestätigen.

I. Folgerungen aus dem Grundsatze über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Es soll hier auf die Art der Bewegung, welche man sich etwa im Innern der Körper vorstellen kann, nicht näher eingegangen, sondern nur im Allgemeinen angenommen werden, dafs eine Bewegung der Theilchen bestehe, und dafs die Wärme das Maafs der lebendigen Kraft derselben sey, oder vielmehr noch allgemeiner, es soll nur

ein durch jene Annahme bedingter Satz als Grundsatz hingestellt werden, nämlich

dafs in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entstehe, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht werde, und dafs umgekehrt durch Verbrauch einer ebenso grofsen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden könne.

Bevor wir zu der mathematischen Behandlung dieses Grundsatzes übergehen, mögen einige unmittelbare Folgerungen voraufgeschickt werden, welche auf die ganze Betrachtungsweise der Wärme von Einflufs sind, und welche sich auch schon ohne die bestimmtere Begründung, die sie weiterhin durch die Rechnung finden sollen, verstehen lassen.

Man spricht häufig von der *Gesammtwärme* der Körper, besonders der Gase und Dämpfe, indem man darunter die Summe der freien und latenten Wärme versteht, und annimmt, dafs diese eine nur vom gegenwärtigen Zustande des betrachteten Körpers abhängige Gröfse sey, so dafs, wenn man alle übrigen physikalischen Eigenschaften desselben, seine Temperatur, seine Dichte etc. kenne, auch die in ihm enthaltene Gesammtwärme vollkommen bestimmt sey. Diese Annahme ist aber nach dem vorigen Grundsatze nicht mehr zulässig. Wenn nämlich ein Körper in einem bestimmten Zustande z. B. eine Quantität Gas bei der Temperatur t_0 und dem Volumen v_0 gegeben ist, und man nimmt nun verschiedene Veränderungen in Bezug auf Temperatur und Volumen mit ihm vor, bringt es aber schliefslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so müfste jener Annahme nach auch seine Gesammtwärme wieder dieselbe seyn, wie zu Anfang, woraus folgt, dafs, wenn ihm während eines Theiles der Veränderungen Wärme von Aufsen mitgetheilt wurde, er während des anderen Theiles wieder dieselbe Wärmemenge nach Aufsen abgegeben haben müfste. Nun wird aber bei jeder Veränderung des Volumens eine gewisse Arbeit von dem Gase geleistet oder verbraucht, indem es bei der Ausdehnung einen äufsern Druck

zurückschiebt, und umgekehrt die Zusammendrückung nur durch Vorrücken des äufsern Druckes bewirkt werden kann. Wenn also unter den mit ihm vorgenommenen Veränderungen auch Volumenveränderungen vorkamen, so mufs auch hier Arbeit geleistet und verbraucht seyn. Es ist aber nöthig, dafs zuletzt, wenn es wieder bei seinem ursprünglichen Zustande angelangt ist, die im Ganzen erzeugte Arbeit der verbrauchten gerade gleich sey, so dafs sie sich gegenseitig aufheben, sondern es kann ein Ueberschufs der einen oder der anderen stattfinden, jenachdem die Zusammendrückung bei niederer oder höherer Temperatur, als die Ausdehnung, bewirkt wurde, was weiter unten noch bestimmter nachgewiesen werden soll. Diesem Ueberschusse an erzeugter oder verbrauchter Arbeit mufs dann dem Grundsatze nach auch ein proportionaler Ueberschufs an verbrauchter oder erzeugter Wärme entsprechen, und das Gas kann also nicht ebenso viel Wärme nach Aufsen abgegeben, als von Aufsen empfangen haben.

Derselbe Widerspruch mit der gebräuchlichen Annahme über die *Gesammtwärme* läfst sich noch auf eine etwas andere Weise darstellen. Wenn das Gas von t_0 und v_0 auf die höhere Temperatur t_1 und das gröfsere Volumen v_1 gebracht werden soll, so würde die Wärmemenge, die ihm dazu mitgetheilt werden mufs, nach jener Annahme von der Weise, in welcher die Veränderung geschieht, unabhängig seyn; aus dem obigen Grundsatze aber ergiebt sie sich als verschieden, jenachdem man das Gas erst bei dem constanten Volumen v_0 erwärmt und dann bei der constanten Temperatur t_1 sich ausdehnen läfst, oder erst die Ausdehnung bei der Temperatur t_0 geschehen läfst, und dann die Erwärmung vornimmt, oder Ausdehnung und Erwärmung in irgend einer anderen Art wechseln oder auch beide gleichzeitig stattfinden läfst; denn in allen diesen Fällen ist die vom Gase geleistete Arbeit verschieden.

Ebenso mufs es, wenn eine Quantität Wasser von der Temperatur t_0 in Dampf von der Temperatur t_1 und dem Volumen v_1 gebracht werden soll, in Bezug auf die dazu

nöthige Wärmemenge einen Unterschied machen, ob man das Wasser erst als solches bis t_1 erwärmt, und dann verdampfen läfst, oder es bei t_0 verdampfen läfst, uud dann den Dampf auf das geforderte Volumen und die geforderte Temperatur v_1 und t_1 bringt, oder endlich die Verdampfung bei irgend einer mittleren Temperatur geschehen läfst.

Hieraus und aus der unmittelbaren Betrachtung des Grundsatzes übersieht man auch, welche Vorstellung man sich von der *latenten* Wärme bilden mufs. Nehmen wir wieder das zuletzt angewandte Beispiel, so unterscheiden wir in der Wärmemenge, welche dem Wasser bei seinen Veränderungen mitgetheilt werdeu mufs, die *freie* und *latente* Wärme. Von diesen dürfen wir aber in dem gebildeten Dampfe nur die erstere als wirklich vorhanden betrachten. Die letztere ist nicht blofs, wie der Name andeutet, für unsere Wahrnehmung *verborgen*, sondern *überhaupt nicht vorhanden;* sie ist während der Veränderungen zu Arbeit *verbraucht.*

In der verbrauchten Wärme müssen wir wiederum noch eine Unterscheidung einführen. Die geleistete Arbeit ist nämlich von zweifacher Art. Erstens gehört eine gewisse Arbeit dazu, um die gegenseitige Anziehungskraft der Theilchen des Wassers zu überwinden, und sie bis zu der Entfernung von einauder zu trennen, in welcher sie sich beim Dampfe befinden. Zweitens mufs der Dampf bei seiner Entwickelung einen äufseren Druck zurückschieben, um sich Raum zu schaffeu. Die erstere Arbeit wollen wir die *innere,* die letztere die *äufsere* nennen, und danach auch die latente Wärme eintheilen.

In Bezug auf die *innere* Arbeit kann es keinen Unterschied machen, ob die Verdampfung bei t_0 oder bei t_1 oder bei einer mittleren Temperatur geschieht, indem wir die anziehende Kraft der Theilchen, welche zu überwinden ist, als unveränderlich betrachten müssen [1]). Die *äu-*

1) Man darf hiergegen nicht einwenden, dafs das Wasser bei t_1 eine geringere Cohäsion habe, als bei t_0, also zu ihrer Ueberwindung eine geringere Arbeit nöthig sey. Es liegt nämlich auch schon in der Verrin-

ſsere Arbeit dagegen richtet sich nach dem von der Temperatur abhängigen Drucke. Dasselbe gilt natürlich, ebenso wie in diesem besonderen Beispiele, auch allgemein, und wenn daher oben gesagt wurde, daſs die Wärmemenge, welche einem Körper mitgetheilt werden muſs, um ihn aus einem Zustande in einen anderen zu bringen, nicht bloſs von dem Anfangs- und Endzustande, sondern von dem ganzen Wege, auf dem die Veränderung geschieht, abhänge, so bezieht sich das nur auf *den* Theil der *latenten* Wärme, welcher der *äuſseren* Arbeit entspricht. Der andere Theil der *latenten* Wärme, so wie die ganze *freie* Wärme, sind von dem Wege der Veränderungen unabhängig.

Wenn sich nun der Dampf von t_1 und v_1 wieder in Wasser von t_0 verwandelt, so wird dabei umgekehrt Arbeit *verbraucht*, indem die Theilchen ihrer Anziehung wieder nachgeben und sich nähern und der äuſsere Druck wieder vorrückt. Demgemäſs muſs Wärme *erzeugt* werden und die sogenannte *frei werdende* Wärme, welche dabei erscheint, tritt also nicht bloſs aus ihrer bisherigen Verborgenheit wieder hervor, sondern ist wirklich *neu entstanden*. Diese auf dem Rückwege erzeugte Wärme braucht aber der auf dem Hinwege verbrauchten nicht gleich zu seyn, sondern der Theil, welcher der *äuſseren* Arbeit entspricht, kann auch hier nach Umständen gröſser oder kleiner seyn.

Wir wenden uns nun zur mathematischen Behandlung des Gegenstandes, doch wollen wir uns dabei auf die Betrachtung der *permanenten Gase* und der *Dämpfe im Maximum ihrer Dichte* beschränken, indem diese Fälle durch die anderweitigen Kenntnisse, welche wir über sie besitzen, der

gerung der Cohäsion eine gewisse Arbeit, die, während das Wasser als solches sich erwärmt, geleistet wird, und diese muſs man zu der bei der Verdampfung selbst geleisteten hinzurechnen. Daraus folgt zugleich, daſs von der Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von Auſsen empfängt, nur ein Theil als freie Wärme zu betrachten ist, während der andere zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird. Mit dieser Ansicht steht auch der Umstand im Einklange, daſs das Wasser eine so viel gröſsere specifische Wärme hat als das Eis, und wahrscheinlich auch als der Dampf.

Rechnung am zugänglichsten sind, und aufserdem auch das meiste Interesse darbieten. Man wird indessen leicht übersehen, wie sich der Grundsatz auch auf andere Fälle anwenden läfst.

Sey ein gewisses Quantum, etwa eine Gewichtseinheit von einem *permanenten Gase* gegeben, so müssen zur Bestimmung seines gegenwärtigen Zustandes drei Gröfsen bekannt seyn: der Druck, unter dem es sich befindet, sein Volumen und seine Temperatur. Diese Gröfsen stehen in gegenseitiger Abhängigkeit, welche durch das vereinigte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz [1]) ausgedrückt wird, und sich durch folgende Gleichung darstellen läfst:

$$\text{(I.)} \quad pv = R(a+t),$$

worin $p\,v$ und t Druck, Volumen und Temperatur des Gases im gegenwärtigen Zustande bedeuten, a eine für alle Gase gleiche Constante ist, und R endlich ebenfalls eine Constante ist, die vollständig $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$ heifst, wenn p_0, v_0 und t_0 die zusammengehörigen Werthe der obigen drei Gröfsen für irgend einen anderen Zustand des Gases sind. Diese letztere Constante ist also für die verschiedenen Gase in sofern verschieden, als sie ihrem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist.

Zwar hat in neuerer Zeit Regnault durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, das dieses Gesetz nicht in aller Strenge richtig ist, doch sind die Abweichungen für die permanenten Gase sehr gering, und werden nur bei denen bedeutender, welche sich condensiren lassen. Daraus scheint zu folgen, dafs das Gesetz um so strenger gültig ist, je weiter das Gas in Bezug auf Druck und Temperatur von seinem Condensationspunkte entfernt ist. Man kann sich daher, während die Genauigkeit für die permanenten Gase schon im gewöhnlichen Zustande so grofs ist, dafs man sie für die meisten Untersuchungen als vollkom-

1) Dieses Gesetz soll im Folgenden immer kurz als das M. und G. Gesetz, und das Mariotte'sche Gesetz allein als das M. Gesetz bezeichnet werden.

men betrachten kann, für jedes Gas einen Gränzzustand denken, in dem die Genauigkeit wirklich vollkommen wird, und diesen ideellen Zustand wollen wir im Folgenden, wo wir von den parmanenten Gasen als solchen handeln, voraussetzen.

Der Werth von $\frac{1}{a}$ ist nach übereinstimmenden Versuchen von Regnault und Magnus für die atmosphärische Luft, wenn die Temperatur nach Centesimalgraden vom Gerfrierpunkte aus gezählt wird, gleich 0,003665. Da aber die Gase, wie erwähnt, nicht genau dem M. und G. Gesetze folgen, so erhält man, wenn man die Versuche unter verschiedenen Umständen anstellt, nicht immer denselben Werth für $\frac{1}{a}$. Die vorstehende Zahl gilt für den Fall, wo die atmosphärische Luft bei 0° unter dem Drucke von *einer* Atmosphäre genommen, und dann bei constantem Volumen bis 100° erwärmt wird, und man dabei die Zunahme der Expansivkraft beobachtet. Läſst man dagegen den Druck constant und beobachtet die Zunahme des Volumens, so erhält man die etwas gröſsere Zahl 0,003670. Ferner wachsen die Zahlen, wenn man die Versuche unter höherem, als dem atmosphärischen Drucke anstellt, während sie bei geringerem Drucke etwas abnehmen. Man kann demnach nicht mit Bestimmtheit angeben, welcher Werth für die Gase im ideellen Zustande, in welchem jene Unterschiede natürlich fortfallen müſsten, anzunehmen ist, doch wird die Zahl 0,003665 gewiſs nicht weit von der Wahrheit abweichen, zumal da für Wasserstoff, welcher wahrscheinlich unter allen Gasen dem ideellen Zustande am nächsten ist, nahe dieselbe Zahl gilt, und die Aenderungen bei diesem im entgegengesetzten Sinne stattfinden, als bei den anderen Gasen. Behalten wir daher jenen Werth von $\frac{1}{a}$ bei, so bekommen wir

$$a = 273.$$

Zufolge der Gleichung (I.) kann man von den drei Gröſsen p, v und t eine, z. B. p, als Function der beiden an-

deren v und t betrachten, welche letzteren dann die unabhängigen Veränderlichen bleiben, die den Zustand des Gases bedingen. Wir wollen nun zu bestimmen suchen, wie die auf die *Wärmemenge* bezüglichen Gröfsen von jenen beiden abhängen.

Wenn irgend ein Körper sein Volumen verändert, so wird dabei im Allgemeinen mechanische Arbeit erzeugt oder verbraucht. Es ist aber in den meisten Fällen nicht möglich, diese genau zu bestimmen, weil zugleich mit der *äufseren* Arbeit auch gewöhnlich noch eine unbekannte *innere* stattfindet. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Carnot das schon oben erwähnte sinnreiche Verfahren angewandt, dafs er den Körper nach einander verschiedene Veränderungen durchmachen läfst, die so angeordnet sind, dafs er zuletzt wieder genau in seinen ursprünglichen Zustand zurückkommt. Dann mufs, wenn bei einigen der Veränderungen *innere* Arbeit geleistet wurde, diese bei den anderen gerade wieder aufgehoben seyn, und man ist sicher, dafs die *äufsere* Arbeit, die etwa bei den Veränderungen übrig bleibt, auch die ganze überhaupt hervorgebrachte Arbeit ist. Clapeyron hat dieses Verfahren sehr anschaulich graphisch dargestellt, und dieser Darstellung wollen wir zunächst für die permanenten Gase folgen, jedoch mit einer geringen Aenderung, die durch unseren Grundsatz bedingt wird.

Sey in nebenstehender Figur durch die Abscisse oe das Volumen, und durch die Ordinate ea der Druck der Gewichtseinheit Gas in einem Zustande, in welchem zugleich ihre Temperatur $= t$ sey, angedeutet. Man nehme nun an, das Gas befinde sich in einer ausdehnsamen Hülle, mit der es aber keine Wärme austauschen könne. Läfst man es nun in dieser Hülle sich ausdehnen, so würde es dabei, wenn

Fig. 1.

ihm keine neue Wärme mitgetheilt würde, seine Temperatur erniedrigen. Um dieses zu vermeiden, sey es während der Ausdehnung mit einem Körper A in Berührung gebracht, der auf der constanten Temperatur t erhalten wird, und dem Gase immer so viel Wärme mittheilt, dafs seine Temperatur ebenfalls t bleibt. Während dieser Ausdehnung bei constanter Temperatur nimmt der Druck nach dem M. Gesetze ab, und läfst sich durch die Ordinate einer Curve ab darstellen, welche ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel ist. — Hat das Gas auf diese Weise sein Volumen von oe bis of vermehrt, so nehme man den Körper A fort, und lasse nun, ohne dafs neue Wärme hinzutreten kann, die Ausdehnung noch weiter stattfinden. Dann wird die Temperatur sinken und daher der Druck schneller abnehmen, wie vorher, und das Gesetz, nach welchem dieses geschieht, sey durch die Curve bc angedeutet. — Ist so das Volumen des Gases von of bis og vermehrt, und dabei seine Temperatur von t bis τ erniedrigt, so fange man an, es wieder zusammenzudrücken, um es zu seinem ursprünglichen Volumen oe zurückzubringen. Dabei würde, wenn es sich selbst überlassen wäre, seine Temperatur sogleich wieder steigen. Das gestatte man aber zunächst nicht, sondern bringe es mit einem Körper B von der constanten Temperatur τ in Berührung, dem es die entstehende Wärme immer gleich abgeben mufs, so dafs es die Temperatur τ behält, und in dieser Berührung drücke man es so weit zusammen, (um das Stück gh,) dafs das übrigbleibende Stück he gerade ausreicht, um die Temperatur des Gases, wenn es während dieser letzten Zusammendrückung keine Wärme abgeben kann, von τ bis t zu erhöhen. Während der ersteren Zusammendrückung nimmt der Druck nach dem M. Gesetze zu, und wird durch das Stück cd einer anderen gleichseitigen Hyperbel dargestellt. Während der letzteren dagegen geschieht die Zunahme schneller und sey durch die Curve da angedeutet. Diese Curve mufs genau in a enden, denn da am Schlusse der Operation das Volumen und die Temperatur wieder ihren

ursprünglichen Werth haben, so mufs dieses auch mit dem Drucke stattfinden, welcher eine Function jener beiden ist. Das Gas befindet sich also jetzt wieder ganz in demselben Zustande, wie zu Anfange.

Um nun die bei diesen Veränderungen hervorgebrachte Arbeit zu bestimmen, brauchen wir aus den oben angeführten Gründen unser Augenmerk nur auf die *äufsere* Arbeit zu richten. Während der Ausdehnung *erzeugt* das Gas eine Arbeit, die durch das Integral des Productes aus dem Differential des Volumens in den dazu gehörigen Druck bestimmt, und also geometrisch durch die Vierecke *eabf* und *fbcg* dargestellt wird. Zur Zusammendrückung dagegen wird Arbeit *verbraucht*, die ebenso durch die Vierecke *gcdh* und *hdae* dargestellt wird. Der Ueberschufs der ersteren Arbeit über die letztere ist als die im Ganzen während der Veränderungen erzeugte Arbeit anzusehen, und dieser wird dargestellt durch das Viereck *abcd*.

Wenn man den vollständigen vorher beschriebenen Procefs in umgekehrter Ordnung ausführt, so erhält man dieselbe Gröfse *abcd* als Ueberschufs der *verbrauchten* Arbeit über die *erzeugte*.

Um nun die vorstehenden Betrachtungen analytisch anwenden zu können, wollen wir annehmen, die von dem Gase erlittenen Veränderungen seyen alle *unendlich klein* gewesen. Dann können wir die erhaltenen Curven als gerade Linien betrachten, wie es in nebenstehender Figur geschehen ist. Zugleich können wir bei der Bestimmung des Flächeninhaltes das Viereck *abcd* als Parallelogramm ansehen, indem der dadurch entstehende Fehler nur ein unendlich Kleines *dritter* Ordnung seyn kann, während der Inhalt selbst ein solches *zweiter* Ordnung ist. Bei dieser Annahme läfst sich der Inhalt, wie man leicht sieht, durch

Fig. 2.

das Product $ef.bk$ ausdrücken, wenn k der Punkt ist, wo die Ordinate bf die untere Seite des Vierecks schneidet. Die Gröfse bk ist die Zunahme des Druckes, während das Gas bei constantem Volumen of seine Temperatur von τ bis t, also um das Differential $t-\tau=dt$ erhöht. Diese Gröfse läfst sich mittelst der Gleichung (I.) in v und t ausdrücken, nämlich:

$$dp=\frac{Rdt}{v}.$$

Bezeichnen wir ferner die Volumenzunahme ef mit dv, so erhalten wir den Inhalt des Vierecks, und somit

$$(1.)\ \textit{die erzeugte Arbeit}=\frac{Rdvdt}{v}.$$

Wir müssen nun die bei jenen Veränderungen verbrauchte Wärmemenge bestimmen. Die Wärmemenge, welche dem Gase mitgetheilt werden mufs, während es aus irgend einem früheren Zustande auf einem bestimmten Wege in den Zustand übergeführt wird, in welchem sein Volumen $=v$ und seine Temperatur $=t$ ist, möge Q heifsen, und die in dem obigen Processe vorkommenden Volumenveränderungen, welche hier einzeln betrachtet werden müssen, seyen bezeichnet: ef mit dv, hg mit $d'v$, eh mit δv und fg mit $\delta' v$. — Während einer Ausdehnung von dem Volumen $oe=v$ zu dem $of=v+dv$ bei der constanten Temperatur t mufs dann das Gas die Wärmemenge

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv$$

erhalten, und dem entsprechend während einer Ausdehnung von $oh=v+\delta v$ bis $og=v+\delta v+d'v$ bei der Temperatur $t-dt$ die Wärmemenge

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right)+\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v-\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dt\right]d'v.$$

Diese letztere mufs in unserem Falle, weil statt einer solchen Ausdehnung eine Zusammendrückung stattfand, negativ in Rechnung gebracht werden. Während der Ausdeh-

nung von of bis og und der Zusammendrückung von oh bis oe hat das Gas weder Wärme erhalten noch verloren, und somit ist die Wärmemenge, die das Gas mehr empfangen als abgegeben hat, also *die verbrauchte Wärmemenge*

$$(2.)\quad =\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv-\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right)+\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v-\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dt\right]d'v.$$

Hieraus müssen die Gröfsen δv und $d'v$ fortgeschafft werden. Dazu hat man erstens die unmittelbar aus der Anschauung der Figur folgende Gleichung:

$$dv+\delta' v=\delta v+d'v,$$

und aufserdem ergeben sich aus der Bedingung, dafs das Gas während der Zusammendrückung von oh bis oe, und also auch umgekehrt bei einer unter denselben Umständen stattfindenden Ausdehnung von oe bis oh, und ebenso bei der Ausdehnung von of bis og, welche beide eine Temperaturerniedrigung um dt verursachen, keine Wärme empfängt und verliert, die Gleichungen:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v-\left(\frac{dQ}{dt}\right)dt=0$$

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right)+\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv\right]\delta' v-\left[\left(\frac{dQ}{dt}\right)+\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)dv\right]dt=0.$$

Eliminirt man aus diesen drei Gleichungen und der Gleichung (2.) die drei Gröfsen $d'v$, δv und $\delta' v$, und vernachlässigt auch hier bei der Entwickelung die Glieder, welche in Bezug auf die Differentiale von höherer als der zweiten Ordnung sind, so erhält man:

$$(3.)\quad \textit{Die verbr. Wärme}=\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]dv\,dt.$$

Gehen wir nun zurück auf den Grundsatz, dafs zur Erzeugung einer bestimmten Arbeit auch immer der Verbrauch einer proportionalen Wärmemenge nöthig sey, so können wir daraus die Gleichung bilden:

$$(4.)\quad \frac{\textit{die verbrauchte Wärme}}{\textit{die erzeugte Arbeit}}=A,$$

worin A *eine Constante ist, welche das Wärmeaequivalent*

für die Einheit der Arbeit bedeutet. In diese Gleichung die Ausdrücke (1.) und (3.) eingesetzt, giebt:

$$\frac{\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]dv\,dt}{\frac{R.dv\,dt}{v}}=A$$

oder:

$$\text{(II.)}\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)-\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)=\frac{A.R}{v}.$$

Diese Gleichung können wir als den für die permanenten Gase geltenden analytischen Ausdruck des obigen Grundsatzes betrachten. Sie zeigt, dafs Q keine Function von v und t seyn kann, so lange die letzteren von einander unabhängig sind. Denn sonst müfste nach dem bekannten Satze der Differentialrechnung, dafs, wenn eine Function von zwei Veränderlichen nach beiden differenzirt werden soll, die Ordnung, in der dieses geschieht, gleichgültig ist, die rechte Seite der Gleichung Null seyn.

Man kann die Gleichung auch auf die Form einer *vollständigen* Differentialgleichung bringen, nämlich:

$$\text{(II}a.\text{)}\quad dQ=dU+A.R\frac{a+t}{v}dv,$$

worin U eine willkührliche Function von v und t ist. Diese Differentialgleichung ist natürlich nicht integrabel, sondern wird es erst, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine zweite Beziehung gegeben wird, derzufolge man t als Function von v betrachten kann. Der Grund davon liegt aber nur in dem letzten Gliede, und dieses entspricht gerade der, bei der Veränderung vollbrachten *äufseren* Arbeit, denn das Differential dieser Arbeit ist $p\,dv$, und daraus erhält man, wenn man p mittelst (I.) eliminirt:

$$\frac{R(a+t)}{v}dv.$$

Es ergiebt sich also zunächst aus der Gleichung (II*a*.), was schon oben als eine unmittelbare Folge des Grundsatzes angeführt wurde, dafs man die ganze vom Gase während einer in Bezug auf Temperatur und Volumen statt-

ge-

gefundenen Veränderung aufgenommene Wärmemenge Q in zwei Theile zerlegen kann, deren einer U, welcher die hinzugekommene *freie* Wärme und die zu *innerer* Arbeit, falls solche geschehen ist, *verbrauchte* Wärme umfafst, sich so verhält, wie man es gewöhnlich von der Gesammtwärme annahm, dafs er eine Function von v und t ist, und daher durch den Anfangs- und Endzustand des Gases, zwischen denen der Uebergang stattfinden soll, schon vollkommen bestimmt wird; während der andere, welcher die zu *äufserer* Arbeit *verbrauchte* Wärme begreift, aufser von jenen Gränzzuständen noch von dem ganzen Wege der Veränderungen zwischen denselben abhängt.

Bevor wir uns damit beschäftigen, diese Gleichung auch noch zu weiteren Schlüssen geeignet zu machen, wollen wir auch für *die Dämpfe im Maximum der Dichte* den analytischen Ausdruck des angenommenen Grundsatzes entwickeln.

Für diesen Fall dürfen wir das M. und G. Gesetz nicht als richtig betrachten, und müssen uns daher auf jenen Grundsatz allein beschränken. Um daraus eine Gleichung zu gewinnen, wenden wir wieder mit einer kleinen Abänderung das von Carnot angegebene und von Clapeyron graphisch dargestellte Verfahren an. Es sey in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäfse eine Flüssigkeit enthalten, welche aber nur einen Theil des Raumes ausfülle und den übrigen Theil für den Dampf freilasse, der die Dichte hat, welche der stattfindenden Temperatur t als Maximum entspricht. Das Gesammtvolumen beider sey in nebenstehender Figur durch die Abscisse oe und der Druck des Dampfes durch die Ordinate ea dargestellt. Nun gebe das Gefäfs dem Drucke nach, und erweitere sich, während Flüssigkeit und Dampf mit einem Körper A von der constanten

Fig. 3.

Temperatur t in Berührung seyen. So wie der Raum größer wird, verdampft mehr Flüssigkeit, aber die dabei latent werdende Wärme wird immer wieder vom Körper A ersetzt, so dafs die Temperatur und mit ihr auch der Druck des Dampfes ungeändert bleiben. Wenn auf diese Weise das Gesammtvolumen von oe bis of angewachsen ist, so ist dabei eine äufsere Arbeit erzeugt, die durch das Rechteck $eabf$ dargestellt wird. — Jetzt nehme man den Körper A fort, und lasse das Gefäfs sich noch mehr erweitern, während weder Wärme hinein- noch heraus kann. Dabei wird theils der vorhandene Dampf sich ausdehnen, theils neuer entstehen, und demzufolge wird die Temperatur sinken und somit auch der Druck abnehmen. Dieses setzt man fort, bis die Temperatur aus t in τ übergegangen ist, wobei das Volumen og erreicht werde. Wird die während dieser Ausdehnung stattfindende Druckabnahme durch die Curve bc dargestellt, so ist die dabei erzeugte äufsere Arbeit $= fbcg$.

Nun drücke man das Gefäfs zusammen, um die Flüssigkeit mit dem Dampfe wieder auf ihr ursprüngliches Gesammtvolumen oe zurückzubringen; und zwar geschehe diese Zusammendrückung zum Theil in Berührung mit dem Körper B von der Temperatur τ, auf den alle bei der Condensation des Dampfes frei werdende Wärme übergehe, so dafs die Temperatur constant $= \tau$ bleibe, zum Theil ohne diesen Körper, so dafs die Temperatur steige, und man richte es so ein, dafs die erste Zusammendrückung nur so weit (bis oh) fortgesetzt werde, dafs der dann noch bleibende Raum he gerade hinreiche, um die Temperatur wieder von τ bis t zu erhöhen. Während der ersten Volumenverringerung bleibt der Druck unveränderlich $= gc$, und die dabei verbrauchte äufsere Arbeit ist gleich dem Rechtecke $gcdh$. Während der letzten Volumenverringerung nimmt der Druck zu und werde dargestellt durch die Curve da, welche gerade im Punkte a enden mufs, da der ursprünglichen Temperatur t auch wieder der ursprüngliche Druck ea entsprechen mufs. Die zuletzt verbrauchte äufsere Arbeit ist $= hdae$.

Am Schlusse der Operation sind Flüssigkeit und Dampf wieder in demselben Zustande, wie zu Anfang, so dafs der Ueberschufs der erzeugten *äufseren* Arbeit über die verbrauchte auch die *ganze* erzeugte Arbeit ist. Er wird dargestellt durch das Viereck *abcd*, und dessen Inhalt mufs also mit der zu gleicher Zeit *verbrauchten Wärme* verglichen werden.

Zu diesen Bestimmungen nehme man wieder die im Vorigen beschriebenen Veränderungen als *unendlich klein* an, und unter dieser Voraussetzung sey der Vorgang in nebenstehender Figur dargestellt, in welcher die in Fig. 3 vorkommenden Curven *ad* und *bc* in gerade Linien übergegangen sind. In Bezug auf den Flächeninhalt des Vierecks *abcd* kann man dieses wieder als ein Parallelogramm betrachten, und

Fig. 4.

braucht also nur das Product $ef.bk$ zu nehmen. Ist nun der Druck des Dampfes bei der Temperatur t im Maximum seiner Spannkraft gleich p, und wird die Temperaturdifferenz $t-\tau$ mit dt bezeichnet, so ist

$$bk = \frac{dp}{dt}\,dt.$$

ef ist die Volumenvermehrung, die dadurch entstanden ist, dafs eine gewisse Menge Flüssigkeit, welche mit dm bezeichnet werde, in Dampf übergegangen ist. Sey nun das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum seiner Dichte bei der Temperatur t mit s bezeichnet, und das Volumen derselben Menge Flüssigkeit bei der Temperatur t mit σ, so ist offenbar

$$ef = (s-\sigma)\,dm$$

und somit der Inhalt des Vierecks oder

$$(5.)\quad \textit{die erz. Arb.} = (s-\sigma)\frac{dp}{dt}\,dm\,dt.$$

Um die Wärmemengen ausdrücken zu können, wollen

wir folgende Bezeichnungen einführen. Die Wärmemenge, welche latent wird, wenn eine Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur t und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, heifse r und die specifische Wärme der Flüssigkeit c, welche beiden Gröfsen, so wie auch die vorigen s, σ und $\frac{dp}{dt}$ als Functionen von t anzusehen sind. Endlich sey die Wärmemenge, welche einer Gewichtseinheit Dampf mitgetheilt werden mufs, wenn er von der Temperatur t auf $t+dt$ gebracht, dabei aber so zusammengedrückt werden soll, dafs er sich für diese Temperatur, ohne dafs ein Theil von ihm niedergeschlagen wird, gerade wieder im Maximum der Dichte befindet, mit $h\,dt$ bezeichnet, worin h ebenfalls eine Function von t bedeutet, von welcher vorläufig dahingestellt bleibe, ob sie ihrem Werthe nach positiv oder negativ ist.

Wenn wir nun die ursprünglich im Gefäfse vorhandene Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m nennen, ferner die bei der Ausdehnung von oe bis of verdampfende Masse dm und die bei der Zusammendrückung von og bis oh niedergeschlagene $d'm$, so wird bei der ersteren die Wärmemenge

$$r\,dm$$

latent und dem Körper A entzogen, und bei der letzteren die Menge

$$\left(r-\frac{dr}{dt}dt\right)d'm$$

frei und dem Körper B abgegeben. Bei der anderen Ausdehnung und Zusammendrückung wird weder Wärme gewonnen noch verloren, folglich ist zu Ende des Processes

$$(6.)\quad \textit{Die verbr. Wärme} = r\,dm-\left(r-\frac{dr}{dt}dt\right)d'm.$$

Hierin mufs noch das Differential $d'm$ durch dm und dt ersetzt werden, und dazu dienen die Bedingungen, unter welchen die zweite Ausdehnung und die zweite Zusammendrückung geschehen sind. Die Dampfmasse, welche sich bei der Zusammendrückung von oh bis oe nieder-

schlägt, und sich also auch bei der entsprechenden Ausdehnung von oe bis oh entwickeln würde, sey mit δm und die, welche sich bei der Ausdehnung von of bis og entwickelt mit $\delta' m$ bezeichnet, dann hat man zunächst, da am Schlusse wieder die ursprüngliche Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m vorhanden seyn mufs, die Gleichung:

$$dm + \delta' m = d'm + \delta m.$$

Ferner ergiebt sich für die Ausdehnung von oe bis oh, indem dabei die Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m ihre Temperatur um dt erniedrigen müssen, ohne dafs Wärme fortgeht, die Gleichung:

$$r\delta m - \mu . c dt - m . h dt = 0,$$

und ebenso für die Ausdehnung von of bis og, indem man nur $\mu - dm$ und $m + dm$ an die Stelle von μ und m, und $\delta' m$ an die Stelle von δm setzt,

$$r\delta' m - (\mu - dm) c\, dt - (m + dm) h\, dt = 0.$$

Wenn man aus diesen drei Gleichungen und (6.) die Gröfsen $d'm$, δm und $\delta' m$ eliminirt, und die Glieder von höherer als der zweiten Ordnung fortläfst, so kommt:

$$(7.) \quad \textit{die verbr. Wärme} = \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm\, dt.$$

Die Formeln (7.) und (5.) müssen nun auf dieselbe Weise zusammengestellt werden, wie es bei den permanenten Gasen geschehen ist, nämlich:

$$\frac{\left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm\, dt}{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm\, dt} = A,$$

und man erhält also als den für die Dämpfe im Maximum der Dichte geltenden analytischen Ausdruck des Grundsatzes die Gleichung:

$$(\text{III.}) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Wenn man anstatt des obigen Grundsatzes die An-

nahme, dafs die Quantität der Wärme *constant* sey, festhielte, so würde man zufolge (7.) statt der Gleichung (III.) setzen müssen:

$$(8.)\quad \frac{dr}{dt}+c-h=0,$$

und diese Gleichung hat man, wenn auch nicht gerade in derselben Form, so doch ihrem Sinne nach bisher benutzt, um den Werth der Gröfse h zu bestimmen. So lange man bei dem Wasser das Watt'sche Gesetz für richtig hielt, dafs die Summe der freien und latenten Wärme eines Quantums Dampf im Maximum der Dichte für alle Temperaturen gleich, und dafs also

$$\frac{dr}{dt}+c=0$$

sey, mufste man schliefsen, dafs für diese Flüssigkeit auch $h=0$ sey, und dieses hat man in der That auch vielfach als richtig ausgesprochen, indem man sagte, wenn ein Quantum Dampf sich im Maximum der Dichte befinde, und dann in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäfse zusammengedrückt werde oder sich ausdehne, so bleibe es im Maximum der Dichte. Nachdem aber Regnault[1]) das Watt'sche Gesetz dahin berichtigt hat, dafs man ziemlich angenähert setzen kann:

$$\frac{dr}{dt}+c=0{,}305,$$

giebt die Gleichung (8.) auch für h den Werth 0,305. Es würde also folgen, dafs das vorher betrachtete Dampfquantum in dem für Wärme undurchdringlichen Gefäfse bei der Zusammendrückung sich zum Theil niederschlagen müsse, dagegen bei der Ausdehnung nicht mehr im Maximum der Dichte bleibe, indem seine Temperatur nicht in dem Verhältnisse abnehme, wie es der Abnahme der Dichte entspreche.

Ganz anders verhält es sich, wenn man die Gleichung (8.) durch (III.) ersetzt. Der Ausdruck auf der rechten Seite

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI*, das 9te und 10te Mémoire.

ist seiner Natur nach immer positiv, und daraus folgt zunächst, dafs *h* kleiner als 0,305 seyn mufs. Weiterhin wird sich aber auch noch ergeben, dafs der Werth jenes Ausdrucks so grofs ist, dafs *h* sogar *negativ* wird. Man mufs also schliefsen, dafs das obige Dampfquantum nicht bei der *Zusammendrückung* sondern vielmehr bei der *Ausdehnung* sich theilweise niederschlägt, während bei der Zusammendrückung seine Temperatur in stärkerem Verhältnisse steigt, als es der Zunahme der Dichte entspricht, so dafs es dann nicht mehr im Maximum der Dichte bleibt.

Dieses Resultat ist freilich der vorher erwähnten gewöhnlichen Vorstellung gerade entgegengesetzt, doch glaube ich nicht, dafs irgend eine experimentelle Erfahrung dagegen spricht. Vielmehr steht es mit dem von Pambour beobachteten Verhalten des Dampfes besser in Einklang, als jene Vorstellung. Dieser fand nämlich [1]), dafs der Dampf, welcher nach verrichteter Arbeit aus einer Locomotive tritt, stets die Temperatur besitzt, zu welcher die gleichzeitig beobachtete Spannkraft als Maximum gehört. Daraus folgt, dafs *h* entweder $=0$ ist, wie man es damals annahm, weil diefs mit dem so schon für wahrscheinlich gehaltenen Watt'schen Gesetze übereinstimmte, oder dafs *h negativ* ist. Wäre nämlich *h positiv*, so müfste die Temperatur des Dampfes bei der Ausströmung, im Vergleiche zu seiner Spannkraft, zu hoch seyn, und das hätte Pambour nicht entgehen können. Ist dagegen der vorherigen Angabe gemäfs *h negativ*, so kann dadurch nicht eine zu niedrige Temperatur entstehen, sondern es mufs nur ein Theil des Dampfes tropfbar flüssig werden, um den übrigen Dampf in der gehörigen Temperatur zu erhalten. Dieser Theil braucht aber nicht grofs zu seyn, da eine geringe Menge Dampf beim Niederschlagen eine verhältnifsmäfsig grofse Wärmemenge frei macht, und das entstandene Wasser wird daher wahrscheinlich mechanisch von dem übrigen Dampfe mit fortgeführt, und konnte bei jenen Versuchen um so

1) *Traité des locomotives IIe édition* und *Théorie des machines à vapeur IIe éd.*

eher unbeachtet bleiben, als man, wenn man es bemerkte, glauben konnte, es sey schon aus dem Dampfkessel als Wasser mechanisch mit fortgerissen.

Die bisherigen Folgerungen sind nur aus dem oben aufgestellten Grundsatze ohne irgend eine weitere Voraussetzung abgeleitet. Die für die permanenten Gase erhaltene Gleichung (II*a*.) läfst sich indessen durch eine sehr nahe liegende Nebenannahme noch bedeutend fruchtbarer machen. Die Gase zeigen in ihrem Verhalten, besonders in der durch das M. und G. Gesetz ausgesprochenen Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so grofse Regelmäfsigkeit, dafs man dadurch zu der Vorstellung geleitet wird, dafs die gegenseitige Anziehung der Theilchen, welche im Innern der festen und tropfbar flüssigen Körper wirkt, bei den Gasen schon aufgehoben sey, so dafs die Wärme, während sie bei jenen Körpern, um eine Ausdehnung zu bewirken, nicht blofs den äufseren Druck, sondern auch die innere Anziehung überwinden mufs, es bei den Gasen nur mit dem äufseren Drucke zu thun habe. Ist dieses der Fall, so kann bei der Ausdehnung eines Gases nur so viel Wärme *latent* werden, wie zu *äufserer* Arbeit verbraucht wird. Ferner ist auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs ein Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausgedehnt hat, dann mehr *freie* Wärme enthalte, als vorher. Giebt man auch dieses zu, so erhält man den Satz: *ein permanentes Glas verschluckt, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme, wie zu der äufseren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird;* ein Satz, der wahrscheinlich für jedes Gas in eben dem Grade genau ist, in welchem das M. und G. Gesetz auf dasselbe Anwendung findet.

Hieraus folgt dann sogleich, dafs

$$(9.)\ \left(\frac{dQ}{dv}\right)=A.R\frac{a+t}{v}$$

ist, da, wie schon oben erwähnt, $R\frac{a+t}{v}dv$ die bei der Ausdehnung um dv geleistete äufsere Arbeit darstellt. Dem-

nach kann die in (II*a.*) vorkommende Function U kein v enthalten, und die Gleichung geht daher über in:

$$(\mathrm{II}b.)\quad dQ = c\,dt + AR\,\frac{a+t}{v}\,dv,$$

worin c nur eine Function von t seyn kann, und es ist sogar wahrscheinlich, daſs diese Gröſse c, welche die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bedeutet, eine Constante ist.

Um nun diese Gleichung auf besondere Fälle anzuwenden, muſs man die aus den Bedingungen jedes einzelnen Falles sich ergebende Beziehung zwischen den Veränderlichen Q, t und v mit der Gleichung in Verbindung bringen, und sie dadurch integrabel machen. Es sollen hier nur einige einfache Beispiele der Art angeführt werden, welche entweder an sich von Interesse sind, oder es dadurch werden, daſs man sie mit anderen schon früher ausgesprochenen Sätzen vergleichen kann.

Man kann zunächst die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen und die bei constantem Drucke erhalten, wenn man in (II*b.*) v=const. und p=const. setzt. Im ersteren Falle wird $dv=o$ und (II*b.*) geht über in:

$$(10.)\quad \frac{dQ}{dt} = c.$$

Im letzteren Falle ergiebt sich aus der Bedingung p=const. mit Hülfe der Gleichung (I.):

$$dv = \frac{R\,dt}{p}$$

oder:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dt}{a+t},$$

und dieses in (II*b.*) eingesetzt, giebt, wenn man die specifische Wärme bei constantem Drucke mit c' bezeichnet:

$$(10a.)\quad \frac{dQ}{dt} = c' = c + AR.$$

Man sieht also, *daſs die Differenz der beiden specifischen Wärmen für jedes Gas eine constante Gröſse AR ist.*

Diese Gröfse bietet aber auch für die verschiedenen Gase eine einfache Beziehung dar. Der vollständige Ausdruck für R ist $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$, wenn p_0, v_0 und t_0 irgend drei zusammengehörige Werthe von p, v und t für eine Gewichtseinheit des betrachteten Gases sind, und daraus folgt, wie schon bei der Aufstellung der Gleichung (I.) erwähnt wurde, dafs R umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte des Gases ist, und dasselbe mufs daher auch für die Differenz $c'-c=AR$ gelten, da A für alle Gase gleich ist.

Will man die specifische Wärme der Gase nicht nach der *Gewichts*einheit, sondern, wie es gebräuchlicher ist, nach der *Volumen*einheit rechnen, so braucht man, wenn das Volumen sich auf die Temperatur t_0 und den Druck p_0 bezieht, c und c' nur durch v_0 zu dividiren. Seyen diese Quotienten mit γ und γ' bezeichnet, so erhält man:

$$(11.)\quad \gamma'-\gamma=\frac{A.R}{v_0}=A\frac{p_0}{a+t_0}.$$

In dieser letzten Gröfse kommt nichts mehr vor, was von der besonderen Natur des Gases abhängig wäre, und *die Differenz der nach der Volumeneinheit gerechneten specifischen Wärmen ist also für alle Gase gleich.* Diesen Satz hat auch Clapeyron aus der Carnot'schen Theorie abgeleitet, während sich die vorher gefundene Constanz der Differenz $c'-c$ dort nicht ergiebt, sondern der für dieselbe gefundene Ausdruck noch die Form einer Temperaturfunction hat.

Dividirt man die Gleichung (11.) auf beiden Seiten mit γ, so kommt:

$$(12)\quad k-1=\frac{A}{\gamma}.\frac{p_0}{a+t_0},$$

worin k der Kürze wegen für den Quotienten $\frac{\gamma'}{\gamma}$ gesetzt ist, welcher mit dem Quotienten $\frac{c'}{c}$ gleichbedeutend ist, und durch die theoretischen Betrachtungen von Laplace über die Fortpflanzung des Schalles in der Luft eine besondere Wichtigkeit für die Wissenschaft erlangt hat. *Der*

Ueberschufs dieses Quotienten über die Einheit ist also bei verschiedenen Gasen der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen umgekehrt proportional, wenn die letztere nach der Volumeneinheit gerechnet wird. Dieser Satz ist in der That von Dulong durch Versuche[1]) so nahe als richtig gefunden worden, dafs er ihn mit Rücksicht auf seine theoretische Wahrscheinlichkeit als streng richtig angenommen, und dann umgekehrt dazu benutzt hat, aus den durch die Beobachtung ermittelten Werthen von k die specifischen Wärmen der verschiedenen Gase zu berechnen. Dabei mufs jedoch bemerkt werden, dafs der Satz theoretisch nur so weit verbürgt ist, als das M. und G. Gesetz gilt, was nicht bei allen von Dulong angewandten Gasen mit hinlänglicher Genauigkeit stattfindet.

Nimmt man an, dafs die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen c constant sey, was schon oben als sehr wahrscheinlich bezeichnet wurde, so ergiebt sich dasselbe auch für die specifische Wärme, bei constantem Drucke, und folglich *mufs dann auch der Quotient beider specifischen Wärmen* $\frac{c'}{c}=k$ *constant seyn.* Dieser Satz, welchen schon Poisson nach Versuchen von Gay-Lussac und Welter als richtig angenommen, und seinen Untersuchungen über die Spannkraft und Wärme der Gase zu Grunde gelegt hat[2]), stimmt also mit der vorstehenden Theorie sehr gut überein, während er nach der Carnot'schen Theorie bei ihrer bisherigen Behandlung nicht möglich wäre.

Setzt man in der Gleichung (IIb.) $Q=$const. so erhält man folgende Gleichung zwischen v und t:

$$(13) \qquad c\,dt+A.R\frac{a+t}{v}\,dv=0$$

woraus sich, wenn man c als constant betrachtet, ergiebt:

$$v^{\frac{A.R}{c}}.(a+t)=\text{const.}$$

1) *Ann. de chim. et de phys. XLI.* und Pogg. Ann. XVI.

2) *Traité de mécanique IIe éd. T. II, p.* 646.

oder, da nach Gleichung (10*a*.) $\frac{AR}{c} = \frac{c'}{c} - 1 = k - 1$ ist:

$$v^{k-1}(a+t) = \text{const.}$$

und daraus wird, wenn v_0, t_0 und p_0 drei zusammengehörige Werthe von v, t und p sind:

$$(14.)\quad \frac{a+t}{a+t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}.$$

Führen wir hierin mittelst der Gleichung (I.) erst für v und dann für t den Druck p ein, so kommt:

$$(15).\quad \left(\frac{a+t}{a+t_0}\right)^k = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$$

$$(16.)\quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$$

Dieses sind die Beziehungen, welche zwischen Volumen, Temperatur und Druck stattfinden, wenn ein Gasquantum in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle zusammengedrückt wird, oder sich ausdehnt. Diese Gleichungen stimmen ganz mit denen überein, welche von Poisson für denselben Fall entwickelt sind [1]), was eben darauf beruht, dafs auch er k als constant betrachtet hat.

Setzt man endlich in der Gleichung (II*b*.) $t = \text{const.}$ so fällt das erste Glied auf der rechten Seite fort, und es bleibt:

$$(17.)\quad dQ = AR\,\frac{a+t}{v}\,dv,$$

woraus folgt:

$$Q = AR\,(a+t)\log.\, v + \text{const.}$$

oder wenn man die zu Anfang der Volumenveränderung stattfindenden Werthe von v, p, t und Q mit v_0, p_0, t_0 und Q_0 bezeichnet:

$$(18.)\quad Q - Q_0 = AR\,(a+t_0)\log.\,\frac{v}{v_0}.$$

Hieraus ergiebt sich zunächst der auch von Carnot entwickelte Satz: *wenn ein Gas ohne Temperaturveränderung sein Volumen verändert, so stehen die von demselben ent-*

1) *Traité de méc. II, p.* 647.

wickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Reihe, während die Volumina eine geometrische Reihe bilden.

Setzt man ferner in (18.) für R wieder den vollständigen Ausdruck $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$, so kommt:

$$(19.)\quad Q - Q_0 = A p_0 v_0 \log \frac{v}{v_0}.$$

Wendet man nun diese Gleichung auf die verschiedenen Gase in der Weise an, dafs man nicht gleiche *Gewichtsmengen* derselben betrachtet, sondern solche Mengen, die zu Anfang das gleiche *Volumen* v_0 einnehmen, so ist sie in allen ihren Theilen von der besonderen Natur des Gases unabhängig, und stimmt mit dem bekannten Satze überein, welchen Dulong, geleitet durch die oben erwähnte einfache Beziehung der Gröfse $k-1$, aufgestellt hat, *dafs alle Gase, wenn man bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke ein gleiches Volumen von ihnen nimmt, und sie dann um einen gleichen Bruchtheil dieses Volumens zusammendrückt oder ausdehnt, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken.* Die Gleichung (19.) ist aber noch viel allgemeiner. Sie sagt aufserdem, *dafs die Wärmemenge unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher die Volumenveränderung geschieht*, wenn nur die Quantität des angewandten Gases immer in der Weise bestimmt wird, dafs auch bei den verschiedenen Temperaturen die anfänglich stattfindenden Volumina v_0 gleich sind; ferner, *dafs, wenn der anfängliche Druck in den veschiedenen Fällen verschieden ist, die Wärmemengen diesem proportional sind.*

(Schlufs im nächsten Heft.)

VI. *Ueber die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern im Allgemeinen, und über die in den Hühnereiern im Besonderen;* *von Heinrich Rose.*

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung gezeigt hatte, daſs wenn eine organische Substanz möglichst beim Ausschluſs der Luft verkohlt wird, Wasser und Chlorwasserstoffsäure aus der verkohlten Masse bald mehr bald weniger unorganische Bestandtheile ausziehen, daſs aber oft bedeutende, oft aber auch nur geringe Mengen, oft auch gar keine unorganische Verbindungen in der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle zurückbleiben [1]), war es mein Bemühen, zu erforschen, wie viele von diesen unorganischen Substanzen durch Auflösungsmittel aus den nicht verkohlten organischen Substanzen erhalten werden können.

Zu diesen Versuchen eignen sich die sogenannten Proteïnsubstanzen am besten, da sie durch wenig erhöhte Temperatur in den coagulirten Zustand versetzt werden können, und dann Wasser nur geringe Mengen von organischer Substanz aus ihnen ausziehen kann.

Hr. Weber hat in dieser Hinsicht mehrere Proteïnsubstanzen untersucht, nämlich Eiweiſs und Eigelb von Hühnereiern, Muskelfleisch vom Pferde, das Serum und den Blutkuchen vom Blute des Pferdes.

Hier sollen zuerst nur die Resultate mitgetheilt werden, die er hinsichtlich des Eiweiſs und des Eigelbs von Hühnereiern erhalten hat. Sie dienen zum Theil zur Bestätigung der Untersuchungen des Hrn. Poleck über diesen Gegenstand, der sich bei der Bestimmung der unorganischen Bestandtheile derselben Methode der Verkohlung bediente [2]).

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 305.
2) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 161

Die Hühnereier wurden mit der Schale längere Zeit mit Wasser gekocht, worauf das Weifse vom Gelben auf das Sorgfältigste getrennt wurde.

13 Eier wogen nach Entfernung der Schale 538,45 Grm., davon waren:

Eigelb	191,80 Grm.	oder	35,62 Proc.
Eiweifs	336,65 -	-	64,38 -
	538,45.		100,00.

Beide wurden darauf bei 100° C. getrocknet. Das Eigelb wurde beim Trocknen ölig, und eine grofse Menge des Oels schwitzte aus. Das Eiweifs trocknete zu einer gelben bernsteinartigen Masse.

Beim Trocknen verlor das Eigelb 50,62 Proc., das Eiweifs aber 86,86 Proc. Wasser.

Das Gewichtsverhältnifs des Eigelbs und des Eiweifs im getrockneten Zustande ist daher ein beinahe umgekehrtes, wie das im nicht getrockneten Zustande. Es wog im getrockneten Zustande

Eigelb	94,70 Grm.	oder	66,18 Proc.
Eiweifs	44,21 -	-	33,82 -
	138,91.		100,00.

Untersuchung des Eiweifs.

I. Untersuchung des verkohlten Eiweifs.

Das getrocknete Eiweifs (44,21 Grm.) wurde in einem grofsen Platintiegel beim Ausschlufs der Luft verkohlt, um Gewifsheit zu erlangen, ob die in den anorganischen Bestandtheilen gefundene Kieselsäure wirklich im Eiweifs enthalten sey, oder vielleicht von der Masse der Thontiegel herrühre, in denen früher die Verkohlung stattfand.

a) Der *wäfserige Auszug der verkohlten Masse* betrug nach dem Abdampfen 2,036 Grm. Er bestand im Hundert aus:

Chlornatrium	44,40	Proc
Kali	29,07	-
Natron	7,12	-
Phosphorsäure	0,54	-
Schwefelsäure	1,62	-
Kohlensäure	16,20	-
Kieselsäure	0,14	-
	99,09.	

Berechnet man die Basen und Säuren zu salzartigen Verbindungen, so erhält man:

$Na\,Cl$	44,04
$\dot{Na}\,\ddot{C}$	12,14
$\dot{K}\,\ddot{C}$	37,69
$\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,60
$\dot{K}\,\dddot{S}$	3,52
$\dot{K}^3\,\dddot{S}$	0,56
	99,91.

2) *Der chlorwasserstoffsaure Auszug der verkohlten Masse* hatte 0,233 Grm. unorganischer Bestandtheile. Diese bestanden im Hundert aus:

Kali	8,16
Natron	18,88
Kalkerde	15,02
Magnesia	18,88
Eisenoxyd	1,71
Phosphorsäure	35,20
Kieselsäure	2,15
	100,00.

Die Menge der Phosphorsäure reicht hin, um mit der Kalkerde und der Magnesia dreibasisch phosphorsaure Salze, und um mit dem Eisenoxyd $\dddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ zu bilden. Die berechnete Menge Phosphorsäure müfste dann 35,96 Proc. betragen; die gefundene war 35,20 Proc.

3)

3) *Die rückständige Kohle der verkohlten Masse* gab durch Behandlung mit Platinchlorid nur 0,099 Grm. unorganischer Bestandtheile. Sie bestanden im Hundert aus:

Kali	8,09
Natron	14,14
Kalkerde	13,13
Magnesia	28,28
Eisenoxyd	4,04
Phosphorsäure	26,26
Kieselsäure	6,06
	100,00.

II. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im nicht verkohlten Eiweifs.

Zu dieser Untersuchung wurde das Eiweifs von 19 Eiern angewandt, deren Bestandtheile durch Kochen in Wasser mit der Schale coagulirt wurden. Sie bestanden aus:

Eigelb	320 Grm. oder	39,12 Proc.
Eiweifs	498 - -	60,88 -
	818.	100,00.

Ein Versuch das nicht coagulirte Eiweifs, nachdem es soviel wie möglich vom Eigelb getrennt war, nach seiner Vermischung mit etwas mehr als einem gleichen Volumen Wasser zu coaguliren, um das Coagulum mit Wasser zu extrahiren, gelang nicht. Das durchs Kochen coagulirte Eiweifs setzte sich als dicker Schleim so fest an die Wände des silbernen Kessels, dafs ein Anbrennen schwer zu vermeiden war.

Als aber die Eier mit der Schale in Wasser gekocht worden waren, liefs sich das coagulirte und vom Eigelb getrennte Eiweifs leicht durchs Kochen mit Wasser ausziehen, ohne seine weifse Farbe zu verlieren.

1) *Der wäfsrige Auszug des coagulirten Eiweifs* (von 498 Grm.) war von schwach gelblicher Farbe, reagirte alkalisch und verkohlte sich schon theilweise beim Eindam-

pfen bis zur Trocknifs. Die trockne Masse wurde in einem grofsen Platintiegel möglichst beim Ausschlufs der Luft geglüht. Die Masse schäumte dabei stark, es entwickelten sich aber keine stinkenden Gasarten, wie beim Verkohlen proteinartiger Körper, sondern der Geruch war wie ihn stickstofffreie organische Substanzen bei der Verkohlung zeigen. Die Kohle wurde fein gepulvert, mit Wasser ausgekocht und mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliefs, und die salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübte. Es entstand freilich zuletzt durch dieses Reagens immer noch eine Opalisirung, die aber durch einen Tropfen von Salpetersäure wieder verschwand, und von aufgelösten phosphorsauren Erden herrührte, die beim Ausziehen des coagulirten Eiweifs in den wäfsrigen Auszug übergegangen, aber beim Verkohlen wieder unlöslich geworden waren, und sich in einer weit geringeren Menge auflösten.

Der wäfsrige Auszug der Kohle abgedampft und geglüht betrug 2,678 Grm.; seine Zusammensetzung war:

Chlornatrium	51,56
Kali	26,77
Natron	4,92
Phosphorsäure	1,41
Schwefelsäure	2,24
Kohlensäure	2,69
	99,59.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei der Bestimmung der Kohlensäure vermittelst verdünnter Salpetersäure sich zugleich eine nicht ganz unbedeutende Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickelte; die Auflösung wurde auch durch ausgeschiedenen Schwefel etwas milchicht.

Die mit Wasser extrahirte Kohle wurde darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; der saure Auszug abgedampft gab noch einen Rückstand von 0,106 Grm., und die mit Chlorwasserstoffsäure extrahirte Kohle gab nach

dem Verbrennen noch 0,010 Grm. Asche. Beide Rückstände vereinigt, hatten folgende Zusammensetzung:

Kali	0,032 Grm.	32,00 Proc.
Natron	0,017 -	17,00 -
Kalkerde	0,017 -	17,00 -
Magnesia	0,017 -	17,00 -
Phosphorsäure	0,017 -	17,00 -
	0,100.	100,00.

Die geringere Menge der erhaltenen Bestandtheile rührt davon her, dafs die Basen im chlorwasserstoffsauren Auszuge der Kohle als Chlormetalle enthalten waren und zu Oxyden berechnet werden mufsten. — Die durch Wasser aus den coagulirten Eiweifs ausgezogenen Bestandtheile sind also:

2,678 Grm.	im wäfsrigen Auszuge
0,100 -	Rückstand der Kohle
2,778.	

Die sämmtlichen unorganischen Bestandtheile des wäfsrigen Auszugs des nicht verkohlten coagulirten Eiweifs, nachdem die geringen Mengen, welche in der Kohle zurückgeblieben waren, zu den Bestandtheilen, welche Wasser aus dem verkohlten Rückstand ausgezogen hatte, hinzugefügt worden sind, sind folgende:

Chlornatrium	49,71 Proc.
Kali	26,96 -
Natron	5,36 -
Kalkerde	0,61 -
Magnesia	0,61 -
Phosphorsäure	1,98 -
Schwefelsäure	2,16 -
Kohlensäure	12,24 -
	99,63.

oder

$NaCl$	49,71
$\dot{Na}\ddot{C}$	9,14
$\dot{K}\ddot{C}$	33,59
$\dot{K}^3\dddot{P}$	2,29
$\dot{K}\dddot{S}$	4,70
$\dot{Ca}^3\dddot{P}$	1,12
$\dot{Mg}^3\dddot{P}$	1,31
	101,86.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem, welches der wäfsrige Auszug des verkohlten Eiweifs gegeben hat, so finden wir eine hinreichende Uebereinstimmung. Das Wasser hatte aus dem nicht verkohlten Eiweifs teleoxydische Körper ausgezogen, so dafs die Kohle des wäfsrigen Auszugs sich fast vollständig durch Wasser von den unorganischen Salzen befreien liefs.

Der wäfsrige Auszug des coagulirten nicht verkohlten Eiweifs zeigt einige merkwürdige Eigenschaften. Obgleich die Analyse einen sehr bedeutenden Gehalt von Chlornatrium in demselben erwiesen hat, so wird in der Auflösung, nachdem etwas verdünnte Salpetersäure hinzugefügt worden ist, durch salpetersaures Silberoxyd keine Fällung von Chlorsilber erzeugt. Dieselbe zeigt sich erst, nachdem die aufgelöste organische Substanz zerstört ist; entweder wenn der Auszug zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse verkohlt und mit Wasser ausgelaugt wird, oder auch wenn man den wäfsrigen Auszug mit starker Salpetersäure einige Zeit erhitzt. Ich habe nicht untersucht, was für eine organische Substanz in dem Auszuge ist, die verhindert, dafs aus einer Chlornatriumlösung durch Silberoxydlösung kein Chlorsilber sich fällen kann. Aus dem oben Angeführten ergiebt sich, dafs diese organische Substanz entweder stickstofffrei ist, oder sehr wenig Stickstoff enthalten müsse.

Der wäfsrige Auszug des coagulirten Eiweifs giebt auch nach Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd keinen Niederschlag weder von Chlorblei noch von schwefelsaurem

Bleioxyd. Ebenso wird auch durch Chlorbaryum keine Fällung bewirkt.

Dagegen wird in dem Auszuge durch salpetersaures Quecksilberoxydul sogleich ein starker Niederschlag hervorgebracht. Er ist etwas graulich, aber weifs, wenn vorher etwas Salpetersäure hinzugefügt worden ist.

2) *Chlorwasserstoffsaurer Auszug des coagulirten Eiweifs.*

Das mit Wasser extrahirte, coagulirte Eiweifs wurde mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure mehrere Tage in der Kälte digerirt, dann filtrirt und ausgesüfst. Der saure Auszug war von schwach gelblicher Farbe. Zur Trocknifs abgedampft hinterliefs er eine sehr geringe Menge von Kohle, aus welcher durch Chlorwasserstoffsäure alle Bestandtheile ausgezogen werden konnten. Die durch Säure ausgewaschene Kohle verbrannte leicht beim Zutritt der Luft ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das Gewicht der im chlorwasserstoffsauren Auszuge gefundenen Bestandtheile betrug 0,644 Grm. Die Zusammensetzung war:

Kali	32,14	Proc.
Natron	39,28	-
Kalkerde	12,11	-
Magnesia	11,33	-
Eisenoxyd	2,17	-
Phosphorsäure	2,97	-
	100,00.	

Während die wäfsrigen Auszüge des verkohlten und des nicht verkohlten Eiweifs hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich sehr ähneln, weichen die chlorwasserstoffsauren Auszüge aufserordentlich von einander ab, besonders hinsichtlich des Gehaltes an Phosphorsäure. Die Menge der Phosphorsäure in dem chlorwasserstoffsauren Auszuge des nicht verkohlten Eiweifs ist so klein, dafs man unentschieden seyn mufs, für welche der gefundenen Basen man die erhaltene geringe Menge von Phosphorsäure bestimmen soll.

Es ist möglich, dafs gewisse phosphorhaltige anoxydische Bestandtheile des Eiweifs bei der Verkohlung (obgleich diese möglichst beim Ausschlufs der Luft geschah) vielleicht durch Zersetzung des Wassers Phosphorsäure gebildet haben.

3) *Der Rückstand des coagulirten Eiweifs*, nachdem dasselbe mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war, wurde getrocknet und dann beim Ausschlufs der Luft verkohlt. Aus der erhaltenen Kohle konnte Wasser nichts ausziehen; auch Chlorwasserstoffsäure gab einen Auszug, der abgedampft nur 0,004 Grm. wog. Die erschöpfte Kohle mit Platinchlorid behandelt, gab noch 0,102 Grm. unorganische Bestandtheile von folgender Zusammensetzung:

Kali	14,70
Natron	22,56
Kalkerde	6,86
Magnesia	4,90
Eisenoxyd	4,90
Phosphorsäure	36,28
Kieselsäure	9,80
	100,00.

Es ist bei dieser Untersuchung zu bemerken, dafs die Kieselsäure des coagulirten aber nicht verkohlten Eiweifs sich weder durch Wasser noch durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen liefs, während sie bei der Untersuchung des verkohlten Eiweifs sich in beiden Auszügen fand. Durch die Verkohlung sind also erst wohl Verbindungen der Kieselsäure mit Basen entstanden, die in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure löslich sind.

Die Resultate der in den drei Theilen der Untersuchung gefundenen unorganischen Bestandtheile des Eiweifs sind also folgende:

Verkohltes Eiweifs gab unorganische Bestandtheile

im wäfsrigen Auszuge	85,58	Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	9,84	-
in der rückständigen Kohle	4,18	-
	100,00.	

Coagulirtes, nicht verkohltes Eiweifs gab an unorganischen Bestandtheilen

im wäfsrigen Auszuge	78,83	Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	18,28	-
im Rückstande	2,89	-
	100,00.	

Durch die Methode der Verkohlung wurden 0,73 Proc. unorganischer Bestandtheile im wasserhaltigen und 5,35 Proc. in dem bei 100° C. getrockneten Eiweifs erhalten.

Durch die Ausziehung des coagulirten nicht verkohlten Eiweifs durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure und Verbrennung des erschöpften Rückstands erhielt man 0,71 Proc. vom wasserhaltigen und 5,38 Proc. von dem bei 100° C. getrocknetes Eiweifs.

Vereinigt man in beiden Analysen die Bestandtheile, welche in den drei Theilen derselben gefunden worden waren, so erhält man folgende Resultate:

Unorganische Bestandtheile.	I. im verkohlten Eiweifs.	II. im coagulirten nicht verkohlten Eiweifs.
Chlornatrium	38,47	39,30
Kali	26,34	27,66
Natron	8,64	12,09
Kalkerde	2,04	2,90
Magnesia	3,06	2,70
Eisenoxyd	0,34	0,54
Phosphorsäure	5,06	3,16
Schwefelsäure	1,40	1,70
Kohlensäure	14,05	9,67
Kieselsäure	0,60	0,28
	100,00.	100,00.

Diese Resultate stimmen so nahe überein, wie man es nur bei den jetzt bekannten, ziemlich unvollkommenen Methoden, die unorganischen Bestandtheile in grofsen Mengen von organischer Substanz zu bestimmen, erwarten kann.

Diese Resultate zeigen aber auch eine grofse Uebereinstimmung mit dem Resultate, das Poleck bei einer Wiederholung einer früheren Analyse gefunden hat [1]), Poleck hat nur geglaubt, dafs der gröfste Theil des Chlors als Chlorkalium und nicht als Chlornatrium im Eiweifs enthalten sey, eine Annahme, die eben so wenig zu widerlegen, wie zu bestätigen ist.

Der gröfste Unterschied findet bei der Bestimmung der Kohlensäure statt.

Untersuchung des Eigelbs.

I. Untersuchung des verkohlten Eigelbs.

Es wurden 191,80 Grm. zur Untersuchung angewandt.

1) *Der wäfsrige Auszug der verkohlten Masse* reagirte stark sauer. Zur Trocknifs abgedampft gab er beim Erhitzen einen geschmolzenen, nach dem Erkalten glasartigen Rückstand von 0,750 Grm.; der sich erst durch lange Digestion in Salpetersäure löste. Er bestand im Hundert aus:

Kali	9,60
Natron	6,66
Kalkerde	12,53
Magnesia	1,86
Eisenoxyd	1,20
Phosphorsäure	67,73
	99,58.

Es sind diefs metaphosphorsaure Salze (wenn man das Eisenoxyd als nicht mit Phosphorsäure verbunden ansieht) und zwar

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 155.

$\dot{K}\dddot{P}$	24,14	Proc.
$\dot{Na}\dddot{P}$	21,90	-
$\dot{Ca}\dddot{P}$	44,31	-
$\dot{Mg}\dddot{P}$	8,29	-
$\dddot{Fe}$	1,20	-
	99,84.	

Der wäfsrige Auszug enthielt kein Chlor. Wurde die Auflösung des abgedampften Auszugs in Salpetersäure mit Ammoniak versetzt, so bestand der Niederschlag nach dem Glühen aus $\dot{Ca}^6\dddot{P}^3 + \dot{Mg}^2\dddot{P} + \dddot{Fe}\dddot{P}$.

2) *Der chlorwasserstoffsaure Auszug der verkohlten Masse.* Das Gewicht der erhaltenen Bestandtheile war 0,347 Grm. Ihre Zusammensetzung war folgende:

Kali	10,09	Proc.
Natron	8,93	-
Kalkerde	9,80	-
Magnesia	2,30	-
Eisenoxyd	2,02	-
Phosphorsäure	66,86	-
	100,00.	

Es sind diefs wie im wäfsrigen Auszuge metaphosphorsaure Salze, nämlich

$\dot{K}\dddot{P}$	25,37	Proc.
$\dot{Na}\dddot{P}$	29,37	-
$\dot{Ca}\dddot{P}$	34,66	-
$\dot{Mg}\dddot{P}$	10,24	-
$\dddot{Fe}$	2,01	-
	101,65.	

3) *Die rückständige Kohle der verkohlten Masse* liefs sich etwas schwer vermittelst Platinchlorids verbrennen. Sie enthielt 1,506 Grm. unorganischer Bestandtheile von folgender Zusammensetzung

Kali	7,70
Natron	4,44
Kalkerde	11,29
Magnesia	1,40
Eisenoxyd	1,53
Phosphorsäure	73,31
Kieselsäure	0,33
	100,00.

Diefs sind nicht nur metaphosphorsaure Salze, sondern es ist noch eine beträchtliche Menge von Phosphorsäure überschüssig vorhanden, wie sich diefs aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

$K\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	19,36	Proc.
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	14,60	-
$\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	39,92	-
$Mg\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	6,23	-
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,89	-
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	16,67	-
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Si}$	0,33	-
	100,00.	

II. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im nicht verkohlten Eigelb.

Die Menge des zu dieser Untersuchung angewandten Eigelbs betrug 320 Grm. Es wurde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, filtrirt und das Ungelöste mit heifsem Wasser ausgesüfst. Das Filtriren und das Auswaschen des Eigelbs ging schwer und langsam von statten, da das Oel des Eigelbs mit dem Wasser eine milchichte Flüssigkeit bildete, die auch milchicht durchs Filtrum ging. Das Auswaschen war erst nach mehreren Wochen beendet. Nach dieser Zeit lief das Waschwasser klar und durchsichtig ab; beim Verdunsten einer bedeutenden Menge blieb zwar ein geringer kohliger Rückstand, der aber beim Verbrennen keine Asche hinterliefs.

Der wäfsrige Auszug, dessen Volumen sehr bedeutend war (er betrug ungefähr 5 Berliner Quart), reagirte, nachdem er concentrirt worden war, neutral, wodurch er sich wesentlich von dem des verkohlten Eigelbs unterschied. Er wurde in einer Platinschale abgedampft, wodurch er schon theilweise verkohlte und dann beim Auschlufs der Luft vollständig verkohlt. Die Menge der erhaltenen Kohle war nicht sehr bedeutend. Sie wurde fein gerieben, mit Wasser ausgekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Auflösung reagirte wiederum neutral. Die geringe Menge der ausgewaschenen Kohle wurde beim Zutritt der Luft verbrannt, wodurch ein ziemlich bedeutender Rückstand erhalten wurde. Derselbe wurde mit dem zur Trocknifs abgedampften Auszug vereinigt. Das Gewicht beider betrug 1,390 Grm. Die Zusammensetzung war folgende:

Chlornatrium	28,41	Proc.
Kali	26,76	-
Kalkerde	6,47	-
Magnesia	3,10	-
Eisenoxyd	0,43	-
Phosphorsäure	34,53	-
	99,70.	

Die hieraus berechneten Salze sind folgende:

Na Cl	28,41	Proc.
$\dot{K}^2\overset{.....}{P}$	47,00	-
$\dot{Ca}^2\overset{.....}{P}$	14,68	-
$\dot{Mg}^2\overset{.....}{P}$	8,41	-
$\overset{...}{Fe}^2\overset{.....}{P}^3$	1,00	-
	99,40.	

Die Zusammensetzung des wäfsrigen Auszugs des nicht verkohlten Eigelbs ist von dem des verkohlten aufserordentlich verschieden. Während in diesem metaphosphorsaure Salze enthalten sind, sind in jenem nur pyrophosphorsaure Salze. Offenbar ist beim Verkohlen des Eigelbs durch eine in ihm enthaltene phosphorhaltige, vielleicht anoxydische Substanz, die im Wasser nicht löslich ist, Phos-

phorsäure, unstreitig wohl durch den Sauerstoff des Wassers gebildet worden, wodurch die pyrophosphorsauren Salze sich vollständig in metaphosphorsaure Salze verwandeln konnten. Dadurch ist zugleich bei der Verkohlung das im Eigelb enthaltene Chlornatrium vollständig zersetzt worden, denn der zweite Hauptunterschied beider Auszüge besteht in einem gänzlichen Mangel von Chlor im wäfsrigen Auszug des verkohlten Eigelbs. Man sieht hieraus, dafs wenn die Auflösung einer durch gewöhnliche Einäscherung erhaltene Asche sauer oder auch nur neutral reagirt, und man in derselben keinen Chlorgehalt findet, man nicht auf die Abwesenheit des Chlors in der organischen Substanz schliefsen mufs.

2) *Chlorwasserstoffsaurer Auszug des nicht verkohlten Eigelbs.*

Das mit Wasser extrahirte Eigelb wurde mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure 10 bis 12 Tage in der Kälte digerirt, filtrirt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis salpetersaures Silberoxyd in dem Waschwasser eine kaum bemerkbare Trübung hervorbrachte, und eine bedeutende Menge desselben beim Abdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterliefs.

Der saure Auszug wurde zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand im Platintiegel geglüht, und die geringe Menge der Kohle beim Zutritt der Luft verbrannt. Die erhaltene Masse schmolz beim Glühen zu einer zähen Flüssigkeit; nach dem Erkalten wog sie 2,528 Grm. Als sie mit Wasser behandelt wurde, weichte sie nur wenig in demselben auf, und selbst auch nach einer dreitägigen Digestion, abwechselnd mit Chlorwasserstoffsäure und mit Salpetersäure oder mit beiden Säuren zugleich in verdünntem und im concentrirtem Zustande blieb ein bedeutender Rückstand von körniger Beschaffenheit. Er wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Hierbei löste sich keine Spur von ihm auf. Getrocknet und geglüht wog er 1,039 Grm. Aufs neue wiederum mit Säuren im verdünnten oder im concentrirten Zustand behandelt, veränderte er sich nicht im Mindesten.

Er wurde darauf mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron erhitzt, wodurch er seine Beschaffenheit veränderte; er wurde dadurch flockig voluminös, und bildete endlich eine ganz zähe terpenthinartige Masse, die als schwerer ölartiger Körper zu Boden sank. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Wasser verdünnt, wobei ein flockiger Niederschlag ungelöst blieb, der sich aber vollständig auflöste, als die Flüssigkeit sauer gemacht wurde. In dieser Auflösung brachte Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und durch metallisches Quecksilber zerlegt wurde. Die Flüssigkeit, welche vom Niederschlag abfiltrirt wurde, enthielt keine Kalkerde, wohl aber entstand in ihr ein starker Niederschlag durch eine Magnesiaauflösung. Die Zusammensetzung des in Säuren ganz unlöslichen Körpers war folgende:

0,292	Grm.	Kalkerde
0,009	-	Eisenoxyd
0,739	-	Phosphorsäure
1,040.		

Diefs stimmt fast ganz genau mit dem Gewichte des unlöslichen Körpers, der hiernach aus metaphosphorsaurer Kalkerde mit geringen Mengen von Eisenoxyd bestand.

Der Theil, welcher durch die Behandlung mit Säuren aufgelöst wurde, wurde gleichfalls durch metallisches Quecksilber zersetzt. Die Zusammensetzung des Ganzen war:

Kali	3,40	Proc.
Natron	0,91	-
Kalkerde	19,52	-
Magnesia	1,62	-
Eisenoxyd	0,95	-
Phosphorsäure	73,60	-
	100,00.	

Es sind diefs metaphosphorsaure Salze aber mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure, wie diefs folgende Zusammenstellung ergiebt:

$\dot{K}\dddot{P}$	8,55	Proc.
$\dot{Na}\dddot{P}$	2,99	-
$\dot{Ca}\dddot{P}$	69,03	-
$\dot{Mg}\dddot{P}$	7,22	-
$\dot{Fe}\dddot{P}$	0,84	-
$\dddot{P}$	10,42	-
	99,05.	

3) *Der Rückstand des nicht verkohlten Eigelbs* (nachdem dasselbe mit Wasser und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war) wurde beim Ausschlufs der Luft verkohlt. Nachdem die Kohle fein zerrieben, zog Wasser aus ihr nur 0,009 Grm. und Chlorwasserstoffsäure 0,035 Grm. unorganischer Bestandtheile. Die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle war von glasartiger Beschaffenheit und konnte selbst nicht vermittelst Platinchlorid verbrannt werden. Sie wurde daher mit salpetersaurer Baryterde gemengt und das Gemenge nach und nach in sehr kleinen Portionen in einen nicht glasirten Steinguttiegel zum Glühen gebracht und verbrannt. Die Masse mufste, um alles Platin zu reduciren, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden; sie wurde dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und ausgewaschen und darauf mit Königswasser, um das Platin aufzulösen. Bei dieser Operation blieb noch Kohle zurück, welche wiederum mit salpetersaurer Baryterde behandelt wurde, worauf das Ganze in Chlorwasserstoffsäure sich vollständig löste. Die Platinlösung wurde zur Trocknifs abgedampft, der trockne Rückstand geglüht, mit Wasserstoffgas behandelt und mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen. Aus den Lösungen wurde die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trocknifs abgedampft, wiederum in Salpetersäure gelöst, und durch metallisches Quecksilber zerlegt.

Bei dieser überaus langwierigen Operation war gewifs ein Verlust nicht zu vermeiden, weshalb auch das Resultat dieses dritten Theils der Analyse nur wenig zuverläs-

sig seyn kann. — Das Gewicht der erhaltenen Bestandtheile war 0,414 Grm. und die Zusammensetzung folgende:

Kali	3,38
Natron	5,80
Kalkerde	1,45
Magnesia	2,66
Eisenoxyd	16,66
Phosphorsäure	63,53
Kieselsäure	6,52
	100,00.

Es sind diefs metaphosphorsaure Salze mit freier Phosphorsäure, und zwar

$\dot{K}\dddot{P}$	8,50
$\dot{Na}\dddot{P}$	19,07
$\dot{Ca}\dddot{P}$	5,12
$\dot{Mg}\dddot{P}$	11,84
$\dddot{Fe}\dddot{P}$	31,50
$\dddot{P}$	17,45
$\dddot{Si}$	6,52
	100,00.

Die in den drei Theilen der Untersuchung gefundenen Resultate über die unorganischen Substanzen im Eigelb sind also folgende:

Das *verkohlte Eigelb* gab an unorganischen Bestandtheilen:

im wäfsrigen Auszuge	28,81	Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	13,33	-
in der rückständigen Kohle	57,86	-
	100,00.	

Das *nicht verkohlte Eigelb* gab an unorganischen Bestandtheilen:

im wäfsrigen Auszuge	32,07	Proc.
im chlorwasserstoffsauren Auszuge	58,38	-
im Rückstande	9,55	-
	100,00.	

Durch die Methode der Verkohlung wurden 1,35 Proc. unorganische Bestandtheile im wasserhaltigen, nicht getrockneten Eigelb, und 2,74 Proc. in dem bei 100° C. getrockneten erhalten.

Durch die Ausziehung des nicht verkohlten Eigelbs vermittelst Wasser und Chlorwasserstoffsäure und Verbrennung des erschöpften Rückstands erhielt man 1,34 Proc. im wasserhaltigen und 2,74 Proc. im bei 100° C. getrockneten Eigelb an unorganischen Bestandtheilen.

Die aus den verschiedenen Theilen vereinigten Bestandtheile der beiden Analysen sind folgende:

Unorganische Bestandtheile.	I. im verkohlten Eigelb.	II. im nicht verkohlten Eigelb.
Chlornatrium	—	9,12
Kali	8,60	10,90
Natron	5,70	1,08
Kalkerde	11,50	13,62
Magnesia	1,67	2,20
Eisenoxyd	1,50	2,30
Phosphorsäure	70,92	60,16
Kieselsäure	0,11	0,62
	100,00.	100,00.

Die Resultate beider Analysen weichen wesentlich von einander ab, doch eigentlich nur darin, dafs durch die Methode der Verkohlung kein Chlor gefunden wurde; die Gründe, weshalb diefs nicht der Fall war, sind schon oben angegeben worden. Die Menge der Phosphorsäure bei der zweiten Analyse ist geringer, als bei der ersten, weil bei der Zerstörung des durch Auflösungsmittel erschöften Rückstands Phosphorsäure verloren gehen mufste. Weil die Verbrennung dieses Rückstands in Steinguttiegeln unternommen werden mufste, so ist der Gehalt an Kieselsäure bei der zweiten Analyse beträchtlicher als bei der ersten, bei welcher die Verkohlungen und die Verbrennung der Kohle in Platingefäfsen vorgenommen wurden.

Dafs

Dafs die Procente der unorganischen Bestandtheile bei beiden Analysen so merkwürdig übereinstimmen, kann nur davon herrühren, dafs der Verlust des Chlors in der ersten Analyse durch den Verlust an Phosphorsäure in der zweiten compensirt wird.

Aber sehr gut stimmt das Resultat der ersten Analyse mit dem überein, welches Hr. Poleck durch eine gleiche Methode gefunden hat [1]). Ich glaube nicht, dafs bisjetzt die Bestimmungen der unorganischen Bestandtheile in organischen Substanzen eine so grofse Uebereinstimmung gezeigt haben, wie diese, und es ist diefs ein Beweis, dafs durch die von mir vorgeschlagene Methode, obgleich auch sie noch vieles zu wünschen übrig läfst, die bisjetzt genauesten Resultate erzielt werden können. Ich werde weiter unten noch der Fehler und der Verbesserungen dieser Methode Erwähnung thun. Es ist aber andrerseits ein Beweis, dafs die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile in Hühnereiern, sowohl im Eiweifs als auch im Eigelb immer dieselbe zu seyn scheint.

Nachdem ich die Ueberzeugung erhalten hatte, dafs sehr oft aus einer verkohlten organischen Substanz durch Wasser und durch Chlorwasserstoffsäure nicht alle unorganische Bestandtheile erhalten werden können, sondern dafs oft ein bedeutender Theil derselben erst durch Verbrennung der durch Auflösungsmittel erschöpften Kohle erhalten wird, fand ich, dafs die verschiedenen organischen Körper sich in dieser Hinsicht sehr verschieden verhalten, und dafs solche, die in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlich sind, doch nach der Verkohlung den Auflösungsmitteln bald fast alle, bald fast gar keine unorganische Salze überlassen. So verhalten sich namentlich Eiweifs vom Hühnerei und Ochsenblut nach der Verkohlung sehr verschieden. Ich nannte die Körper, welche nach der Verkohlung den Auflösungsmitteln fast gar keine oder nur wenige unorganische Substanzen überlassen, anoxydische Körper, die hingegen, in

1) Pogg. Annal. Bd. 79, S. 161.

welchen nach der Verkohlung alle oder fast alle unorganischen Bestandtheile ausgezogen werden können, teleoxydische Substanzen, von der Ansicht ausgehend, dafs im ersten Falle die unorganischen Salze in der verkohlten Masse in einem gleichsam desoxydirten Zustand enthalten seyn könnten, und sich erst durch die Verbrennung der Kohle bilden.

Durch Gegenversuche hatte ich mich überzeugt, dafs wenn ich unorganische Salze, in Wasser auflösliche oder unauflösliche, mit einer organischen Substanz mengte und das Gemenge verkohlte, durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure die ganze Menge der angewandten Salze aus der verkohlen Masse ausziehen konnte, und die erschöpfte Kohle dann, ohne einen Aschenrückstand zu hinterlassen, beim Zutritt der Luft verbrannte. Ich wandte schwefelsaures Kali, phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxyd an, welche ich mit Zucker mengte [1]).

Diese Versuche sind, mannigfaltig modificirt, weiter in meinem Laboratorium durch Hrn. Weber fortgesetzt worden, nachdem ich durch Liebig aufmerksam darauf gemacht wurde, ob sich nicht unter gewissen Umständen die unorganischen Salze mit der Kohle der verkohlten organischen Substanz so innig verbinden könnten, dafs sie den Auflösungsmitteln widerstehen und dafs namentlich Chlornatrium aus einer verkohlten Masse sich nicht vollständig durch Wasser ausziehen lasse. Die Resultate der Versuche des Hrn. Weber sind folgende:

Schwefelsaures Kali. — 1,490 Grm. des Salzes fein zerrieben, wurden mit einem Loth von fein zerriebenem Zucker innig gemengt und verkohlt. Die verkohlte Masse wurde nach dem Zerreiben mit Wasser ausgekocht und heifs ausgewaschen. Die filtrirte Auflösung mit Chlorbaryum versetzt gab 1,864 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 1,394 Grm. schwefelsaurem Kali entsprechen. Es ist diefs fast die ganze Menge des angewandten Salzes (93,55 Proc.). Chlorwasserstoffsäure zog dann noch eine kleine Menge

1) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 460.

des Salzes aus, ohne dafs dabei die geringste Menge von freiwerdendem Schwefelwasserstoff zu bemerken war.

Schwefelsaures Natron. — Der Erfolg ist ein anderer, wenn das schwefelsaure Alkali im aufgelösten Zustande mit einer im Wasser aufgelösten organischen Substanz vermischt, das Ganze abgedampft und dann verkohlt wird.

1,480 Grm. schwefelsaures Natron in Wasser aufgelöst, wurden mit einer Zuckerlösung, die 6 Loth Zucker enthielt, gemengt, und das Gemenge nach dem Abdampfen verkohlt. Die fein zerriebene verkohlte Masse wurde mit Wasser behandelt, bis dafs das Waschwasser nichts von unorganischer Substanz mehr enthielt. Aus der Auflösung fällte Chlorbaryum 1,638 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die nur 1,001 Grm. schwefelsaurem Natron entsprechen. Die durch Wasser ausgewaschene Kohle wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt; aus der sauren Auflösung fällte Chlorbaryum noch 0,070 Grm. schwefelsaure Baryterde, 0,042 Grm. schwefelsaurem Natron entsprechend, so dafs nur 70,50 Proc. des angewandten schwefelsauren Natrons erhalten wurden.

Königswasser zog aus der erschöpften Kohle nur noch eine geringe Menge vom Salze aus; wurde sie aber darauf vermittelst Platinchlorids verbrannt, so gab das mit Wasser behandelte Platin noch einen bedeutenden Niederschlag vermittelst Chlorbaryums.

Phosphorsaure Kalkerde ($\dot{C}a^2 \dddot{P}$). — 1,203 Grm. derselben wurden mit 6 Loth fein zerriebenem Zucker gemengt und verkohlt. Die verkohlte zerriebene Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gab eine Auflösung, in welcher Ammoniak eine Fällung erzeugte, welche nach dem Glühen 0,838 Grm. wog. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit brachte Oxalsäure nur einen geringen Niederschlag hervor, der nach dem Glühen 0,030 Grm. betrug und aus kohlensaurer Kalkerde bestand, die 0,016 Grm. Kalkerde enthalten. Aber die hiervon getrennte Auflösung gab mit schwefelsaurer Magnesia (mit einem Zusatz von Chloram-

monium) eine starke Fällung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, die nach dem Glühen 0,304 Grm. betrug und 0,193 Grm. Phosphorsäure enthält.

Die durch Ammoniak erhaltene Fällung wurde in Salpetersäure gelöst. Salpetersaure Silberoxydauflösung brachte einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber in der Auflösung hervor. Nachdem das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure entfernt worden war, wurde die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol, und die Phosphorsäure, nach Verdampfung des Alkohols als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der 0,838 Grm. schwere Niederschlag war zusammengesetzt aus 0,003 Grm. Chlor, aus 0,436 Grm. Kalkerde und 0,388 Grm. Phosphorsäure. Diefs entspricht beinahe der Zusammensetzung $\dot{Ca}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Durch Chlorwasserstoffsäure waren also aus der verkohlten Masse ausgezogen worden 0,581 Grm. Phosphorsäure und 0,452 Grm. Kalkerde oder 1,033 Grm.; also der gröfste Theil des angewandten Salzes. In dem was ausgezogen wurde, war Kalkerde und Phosphorsäure in demselben Verhältnifs, wie im angewandten Salze.

Aus der mit Chlorwasserstoffsäure erschöpften Kohle wurde, nachdem sie mit Platinchlorid verbrannt war, durch Chlorwasserstoffsäure nur 0,011 Grm. Kalkerde und 0,016 Grm. Phosphorsäure erhalten.

Es hatte also nur eine sehr kleine Menge des angewandten Salzes, der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure widerstanden. — Es ist bekannt, dafs auch aus den beim Ausschlufs der Luft gebrannten Knochen fast die ganze Menge der phosphorsauren Kalkerde durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen werden kann.

Phosphorsaure Magnesia ($\dot{Mg}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$). — 1,353 Grm. des Salzes wurden in möglichst weniger Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit einer wäfsrigen Lösung von 6 Loth Zucker vermischt, das Ganze darauf eingedampft und verkohlt. Die Kohle war von sehr glasartiger Beschaffenheit, so dafs man sie, ohne Gefahr etwas davon zu verlieren, nicht pulvern

konnte. Sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, von dem sauren Auszug der gröfste Theil der freien Säure durchs Abdampfen verjagt, und dann die Auflösung mit Ammoniak übersättigt. Es wurden nur 0,405 Grm. geglühter $\dot{M}g^2 \dddot{P}$, also nur 30,00 Proc. erhalten.

In der abfiltrirten Flüssigkeit war weder Phosphorsäure noch Magnesia enthalten.

Der auffallende Unterschied, der zwischen den verkohlten Massen, welche phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Magnesia enthalten, stattfindet, ist in der That merkwürdig. Es ist schon oben bemerkt worden, dafs die phosphorsaure Magnesia in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure angewandt wurde, die phosphorsaure Kalkerde aber nicht.

Phosphorsaures Natron ($\dot{N}a^2 \dddot{P}$). — Es wurden 1,250 Grm. in Wasser gelöst, mit einer Auflösung von 6 Loth Zucker in Wasser vermischt, das Ganze abgedampft und verkohlt.

Beim Eindampfen der gemengten Lösung zeigte sich eine Erscheinung, die beim Abdampfen von Zuckerlösungen mit anderen unorganischen Salzen nicht stattfand. Der bis zu einer gewissen Concentration abgedampfte Syrup verwandelte sich in eine krystallinische Masse, ähnlich dem festen Traubenzucker, die bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze nicht wieder flüssig wurde.

Die verkohlte Masse war von aufserordentlicher Härte und Dichte, so dafs sie nicht gepulvert werden konnte. Wasser zog aus derselben nur 0,105 Grm. unorganischer Bestandtheile aus. Der erhaltene Rückstand, in Wasser gelöst, reagirte stark alkalisch, und gab mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt, einen rein gelben Niederschlag. Der Rückstand wurde deshalb für $\dot{N}a^3 \dddot{P}$ angesehen.

Chlorwasserstoffsäure, lange mit der verkohlten Masse behandelt, zog ebenfalls nicht bedeutende Mengen des phosphorsauren Salzes aus. Der saure Auszug wurde abgedampft, um den gröfsten Theil der freien Säure zu verja-

gen, darauf mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Es wurden nur 0,045 Grm. geglühter $Mg^2\dddot{P}$ erhalten. Die abgeschiedene Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedampft und die ammoniakalischen Salze verjagt, aus der wieder aufgelösten Masse wurde durch Barytwasser die Magnesia gefällt und sodann der Ueberschufs der Baryterde durch Schwefelsäure abgeschieden, worauf 0,791 Grm. schwefelsauren Natrons erhalten wurden, die 0,346 Grm. Natron enthalten.

Diese grofse Menge des Natrons entspricht nicht der kleinen Menge der Phosphorsäure, die im chlorwasserstoffsauren Auszuge enthalten ist. Durch die Einwirkung der Kohle ist also dem phosphorsauren Natron Phosphorsäure in bedeutender Menge entzögen worden.

Die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte Kohle wurde darauf vermittelst Platinchlorids verbrannt. Die Verbrennung geschah schwierig und erforderte eine lange Zeit. Durch Behandlung des Platins mit Chlorwasserstoffsäure wurden durch eine ähnliche Behandlung wie die des chlorwasserstoffsauren Auszugs der verkohlten Masse noch 0,725 Grm. geglühter $Mg^2\dddot{P}$ und 0,365 Grm. schwefelsaures Natron dargestellt.

Das Resultat der ganzen Untersuchung war also folgendes: Es wurden erhalten:

Aus dem wäfsrigen Auszuge der verkohlt. Masse	0,060	Grm. $\dot{N}a$ und	0,045	Grm. $\dddot{P}$
aus dem chlorwasserstoffsauren Auszuge	0,346	- - -	0,045	- -
aus der rückständigen Kohle	0,160	- - -	0,460	- -
	0,566.		0,550.	

Es zeigt sich hier das merkwürdige Resultat, dafs während bei der Untersuchung die Menge des Natrons, die im angewandten Salze enthalten ist, ziemlich genau wieder erhalten wurde, ein sehr bedeutender Verlust an Phosphorsäure stattfand.

Die Zusammensetzung von $\dot{Na}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ im Hundert ist:

46,64 $\dot{Na}$ und 53,36 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Es wurden erhalten:

45,28 $\dot{Na}$ und 44,00 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Die dem Salze durch die Einwirkung der Kohle entzogene Phosphorsäure, die sich vielleicht in einem anoxydischen Zustand mit derselben verbunden hatte, ist wahrscheinlich bei der Verbrennung derselben verflüchtigt worden, obgleich dieselbe bei möglichst geringer Temperatur stattfand.

Kohlensaures Kali. — 2,565 Grm. des Salzes wurden im aufgelösten Zustande mit einer Auflösung von 6 Loth Zucker gemengt, das Ganze abgedampft und verkohlt.

Als sich beim Eindampfen ein dicker Syrup gebildet hatte, verwandelte sich beim ferneren Erhitzen das Ganze in eine körnig krystallinische Masse, die beim Verkohlen sich stark aufblähte. Die verkohlte Masse war von lockerer Beschaffenheit, verbrannte leicht wie Zunder und war nach dem Zerreiben ein zartes Pulver.

Die Kohle mit Wasser behandelt, gab einen Auszug, der nur sehr wenig durchs Zusetzen von Schwefelsäure brauste. Die Kohlensäure im Salze war also durch den Einfluſs der groſsen Menge von Kohle fast vollständig zersetzt und in Kohlenoxyd verwandelt worden. Es verdienen die Producte dieser Zersetzung bei einer Temperatur, bei welcher sich noch kein Kalium bilden kann und die Kali im wasserfreien Zustand enthalten müssen, genauer untersucht zu werden. Der Auszug gab 2,512 Grm. schwefelsaures Kali, die nur 1,937 Grm. kohlensaurem Kali entsprechen.

Die mit Wasser ausgelaugte Kohle mit Chlorwasserstoffsäure behandelt gab noch 0,400 Grm. Chlorkalium, die 0,391 Grm. kohlensaurem Kali entsprechen. Die Menge des erhaltenen Kalis entspricht 86,07 Proc. von der angewandten Menge an kohlensaurem Kali.

Kohlensaure Kalkerde. — 2,930 Grm. derselben wurden in Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 6 Loth Zucker vermischt, das Ganze abgedampft und wie gewöhnlich verkohlt.

Die erhaltene Kohle war von sehr leichter Verbrennbarkeit, so dafs beim Verkohlen der Zutritt der Luft sorgfältig abgehalten werden mufste. Sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, die filtrirte saure Auflösung bis zu einem geringen Volumen eingedampft, dann mit Ammoniak übersättigt und die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt. Durch Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure Kalkerde wurden nur 1,164 Grm. oder nur 39,72 Proc. des angewandten Salzes erhalten.

Chlornatrium. — 1,660 Grm. des Salzes wurden nach der Auflösung in Wasser mit 6 Loth Zucker wie gewöhnlich abgedampft und verkohlt. Die zerriebene Kohle wurde noch einmal im bedeckten Platintiegel geglüht.

Sie wurde lange und anhaltend mit Wasser gekocht, und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Nach dem Auswaschen von mehreren Tagen gab das Waschwasser noch immer vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung eine Reaction auf Chlor. Die Menge des erhaltenen Chlorsilbers betrug nur 2,415 Grm.

Die Kohle wurde von Neuem mit Wasser ausgekocht. Der Auszug reagirte wiederum von Neuem mit salpetersaurem Silberoxyd stark auf Chlor. Nach einem Auswaschen mit heifsem Wasser von acht Tagen wurden noch 0,298 Grm. Chlorsilber erhalten.

Nochmals mit Wasser ausgekocht und mit heifsem Wasser ausgewaschen konnte man endlich dahin gelangen, dafs das Waschwasser die Silberoxydauflösung nicht mehr trübte. Es wurden nochmals 0,134 Grm. Chlorsilber erhalten. Die ganze Menge des erhaltenen Chlorsilbers entspricht aber nur 69,76 Proc. vom angewandten Chlornatrium.

Die mit Wasser ausgelaugte Kohle darauf mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht gab noch 0,050 Grm. Chlornatrium.

Als die Kohle mit Platinchlorid verbrannt, und das Platin durch das Wasser ausgezogen wurde, wurden noch 0,296 Grm. Chlornatrium erhalten.

Der wäfsrige Auszug der verkohlten Masse enthielt also

vom angewandten Chlornatrium	69,76 Proc.
der chlorwasserstoffsaure Auszug	3,01 -
die rückständige Kohle	21,43 -
	94,20.

Hr. Strecker in Giefsen hat, wie er mir mitgetheilt, ähnliche Resultate erhalten, als er Chlornatrium mit organischen Substanzen verkohlte.

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dafs man unorganische Salze, wenn sie mit nicht sehr grofsen Mengen von organischen Substanzen gemengt sind, fast der ganzen Menge nach durch Auflösungsmittel, in denen sie auflöslich sind, nach der Verkohlung der organischen Substanz, ausziehen kann. Es scheint diefs besonders dann der Fall zu seyn, wenn vor der Verkohlung das unorganische Salz mit der organischen Substanz nur innig gemengt war und beide nicht im aufgelösten Zustande mit einander vermischt wurden. War diefs aber der Fall und ist die Menge der angewandten organischen Substanz gegen die des unorganischen Salzes aufserordentlich bedeutend, so wird durch die Verkohlung ein Theil des letztern in einen Zustand versetzt, in welchem er durch Auflösungsmittel nicht aus der verkohlten Masse ausgezogen werden kann. Welche Veränderung er dadurch erleidet ist schwer zu beurtheilen. Ob dieser Theil des unorganischen Salzes oder Bestandtheile desselben mit der Kohle, einem elementaren Stoffe, eine chemische Verbindung bilden, oder ob die organische Substanz während des Schmelzens die Theilchen des unorganischen Salzes umhüllt, und die durch die Erhitzung entstandene Kohle die Gestalt der Hülle beibehält, ist schwer zu beurtheilen. Wir haben indessen gesehen, dafs beim phosphorsauren Natron in der That Phosphorsäure vom Natron getrennt wird, während diefs bei den Verbindun-

gen der Phosphorsäure mit der Kalkerde und der Magnesia, sie mögen im aufgelösten oder nicht aufgelösten Zustand angewandt werden, nicht der Fall ist. Wir können nicht einsehen, weshalb eine so starke Base, wie das Natron, durch den Einfluſs der Kohle von der Phosphorsäure geschieden wird, aber jedenfalls können wir die Thatsache nicht durch Umhüllung der Theilchen des phosphorsauren Natrons durch Kohle erklären.

Ob wirklich die unorganischen Salze in der innigen Verbindung mit der Kohle Sauerstoff verloren haben und anoxydische Körper geworden sind, und erst nach Oxydation der Kohle im oxydirten Zustand erhalten werden, ist schwer zu beweisen, obgleich diese Ansicht durch die Versuche von Schönbein[1]) an Wahrscheinlichkeit gewinnt, der gezeigt hat, daſs Kohlenpulver schon bei der gewöhnlichen Temperatur den Auflösungen von mehreren Metalloxydsalzen Sauerstoff entziehen und niedrigere Oxydationsstufen hervorbringen kann. In jedem Falle kann man den Namen anoxydische Körper für solche unorganische Verbindungen beibehalten, die mit der Kohle organischer Substanzen so innig verbunden sind, daſs sie allen Auflösungsmitteln widerstehen.

Daſs eine bloſse Umhüllung der Kohle nicht immer die alleinige Ursache der Unauflöslichkeit der unorganischen Substanzen in den Auflösungsmitteln seyn kann, geht auch daraus hervor, daſs die unorganischen Salze in den verschiedenen organischen Substanzen nach der Verkohlung sich sehr verschieden gegen Auflösungsmittel verhalten. Eiweiſs, das in chemischer Hinsicht eine sehr groſse Aehnlichkeit mit dem Blute hat, hat die unorganischen Substanzen fast nur im teleoxydischen Zustand, während sie im Blute mehr in anoxydischen Zustande enthalten sind. Wenn man die Ursache davon von der geringeren Menge der organischen Substanz im Eiweiſs als im Blute herleiten will, so kann man fragen, warum in den festen Excrementen, in welchen die Menge der organischen Materie bedeutend ist,

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 521.

die unorganischen Salze gröfstentheils im teleoxydischen Zustande enthalten sind.

Aus dem von mir in einer früheren Abhandlung Mitgetheilten geht ferner hervor, dafs die teleoxydischen Substanzen besonders in denjenigen Theilen der Pflanzen enthalten sind, die dem Einflufs des Lebensprocesses erst kürzere Zeit unterworfen waren, während in den vollendetsten Theileu derselben die unorganischen Salze mehr iu einem anoxydischen Zustand sind, dafs aber bei den Thieren das Umgekehrte stattfindet, und gerade die Theile derselben, welche am längsten der Einwirkung des animalischen Lebensprocesses ausgesetzt waren, die Excremente, die unorganischen Bestandtheile als teleoxydische Substanzen enthalten. Dieses verschiedene Verhalten läfst sich nicht füglich durch eine Umhüllung des unorganischen Theils durch eine Hülle von Kohle erklären. Schon früher hatte ich gezeigt, dafs eine verkohlte Masse, die die unorganischen Substanzen im anoxydischen Zustand enthielt, durch Praepariren auf der Achatplatte mit Wasser (eine Operation, die etwas schwierig zu bewerkstelligen ist) nicht die Eigenschaft erlangt, den Auflösungsmitteln die unorganischen Salze zu überlassen.

Ich habe oben gezeigt, dafs nach der von mir gegebenen Anleitung, die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen, namentlich in ihren Endergebnissen genaue Resultate giebt, auch wenn sie von verschiedenen Chemikern ausgeführt wird. Die Chemiker können zwar oft in den Ansichten nicht übereinstimmen, mit welchen Basen die durch die Analyse gefundenen Säuren, und zu welcheu Verbindungeu sie vereinigt sind. Es lassen sich aber hierüber bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft keine Gesetze aufstellen. Indesseu aus den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs auch nach dieser Methode die Bestimmungen einiger Bestandtheile minder genau und etwas fehlerhaft ausfallen müssen, namentlich die des Chlors in den alkalischeu Chlormetalleu, vielleicht auch die der

Schwefelsäure in den schwefelsauren Alkalien, da diese aus den verkohlten organischen Substanzen nicht ganz vollständig durch Wasser ausgezogen werden können. Behandelt man die durch Wasser erschöpfte Kohle mit Chlorwasserstoffsäure, und verbrennt sie vollständig mit Platinchlorid, so erhält man zwar vollständig die Quantität der Alkalien, aber nicht die des Chlors, und auch vielleicht nicht vollständig die der Schwefelsäure. Auch selbst von der Phosphorsäure kann, wie aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, etwas verloren gehen, wenn sie an Alkali gebunden ist.

Alle diese Nachtheile werden aber vermieden, wenn die von mir beschriebene Methode in etwas modificirt wird. Verkohlt man nämlich eine organische Substanz bei gelinder Hitze und mengt die zerriebene verkohlte Masse, ohne sie vorher mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, mit reinem Platinschwamm, so verbrennt die Kohle bei gelinder Temperatur und sehr vollständig. Die mit Platin gemengte Asche wird zuerst mit Wasser, dann mit Salpetersäure und endlich mit einer Auflösung von Kalihydrat behandelt, um alle Bestandtheile der Asche bestimmen zu können. Diese Methode der Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in organischen Substanzen, die ich in einem der folgenden Hefte dieser Annalen ausführlich beschreiben werde, scheint mir von allen jetzt bekannten die zweckmäfsigste zu seyn.

Bei jeder Untersuchung des unorganischen Bestandtheils in organischen Substanzen wird aber durch jede Verkohlung, auch selbst wenn sie bei möglichst geringer Temperatur geschieht, ein Verlust an Chlor stattfinden, wenn die Phosphorsäure als Metaphosphorsäure in der verkohlten Masse vorhanden ist, wie sich diefs oben bei der Untersuchung des verkohlten Eigelbs gezeigt hat.

VII. *Ueber ein neues, vereinfachtes Gasometer; von W. Delffs in Heidelberg.*

Unter denjenigen Gasometern, welche zur Aufnahme gröfserer Gasmengen bestimmt sind, nimmt das von Pepys construirte noch immer den ersten Platz ein. Gleichwohl mufs man bei diesem Apparat das Vorhandenseyn von *drei* Hähnen als einen Uebelstand bezeichnen; denn mit der Zahl der Hähne steigt einerseits der Preis des Instruments, und sinkt andererseits die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit desselben. Diesen Uebelstand habe ich durch die in den folgenden Zeilen beschriebene Einrichtung, welche nur *einen* Hahn erfordert, und bei gleicher Capacität einen geringeren Raum einnimmt, zu beseitigen gesucht.

Die zur Versinnlichung des Apparats auf Tafel III. gegebenen Abbildungen sind mit Ausnahme von Fig. 9. im *halb*verjüngtem Maafstabe mitgetheilt, so dafs der Mechanikus leicht nach denselben arbeiten kann. Fig 9., das ganze Gasometer darstellend, dient zur Ergänzung von Fig. 7., in welcher nur das Hahnstück *C* vollsändig gegeben ist.

Fig. 7. zeigt den Hahn in der geöffneten Lage, in welcher das Wasser aus der oberen Abtheilung *A* durch a, a', a'', a''' in den unteren mit Gas erfüllten Raum *B* abfliefsen, und zugleich das Gas durch b, b', b'', b''' ausströmen kann. Wird der Hahn um 90° gedreht, so kommt er gegen das Gasometer in diejenige Lage, welche in Fig. 8. abgebildet ist, so dafs also sowohl das Wasser, als auch das Gas abgesperrt ist.

Die horizontale Scheidewand dd' in Fig. 7. und 9. hat bei d' eine Auftreibung, in welche das Gasleitungsrohr b hineinragt, wodurch eine vollständigere Entleerung des Gasometers, als bei der gewöhnlichen Construction der Fall ist, möglich gemacht wird. — Es versteht sich ferner von selbst, dafs an dem Punkt der Zeichnung, wo das Wasser- und Gasleitungsrohr sich kreuzen, eines von beiden

eine Ausbiegung besitzen mufs. — Das Ansatzstück b''' ist *schwach* konisch nach aufsen erweitert und zur Aufnahme eines durchbohrten Korkes bestimmt, in welchen dann nach Belieben die nöthigen Glasröhren, Löthrohrspitzen u. s. w. eingeschoben werden können. Es wird dadurch auf die bequemste Weise die Verbindung des Gasometers mit anderen Apparaten ermöglicht, weit bequemer, als wenn zu diesem Zwecke das in Rede stehende Ansatzstück mit einem Gewinde versehen wäre. Damit der Kork sich nicht allzu leicht verschieben lasse, darf die innere Fläche des Ansatzstücks nicht zu glatt ausgedreht seyn.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dafs das beschriebene Gasometer bei einfacherer Einrichtung und bequemerer Handhabung hinter den Leistungen des Gasometers von Pepys nicht zurücksteht. Nur Eines könnte man beim ersten Anblick einwenden, dafs nämlich die neue Construction, wenn es sich darum handelt, Glasglocken und dergl. mit Gas zu füllen, noch eine besondere pneumatische Wanne erfordere, deren Function bekanntlich bei dem Gasometer von Pepys durch die obere Abtheilung A ersetzt wird. Sollte man wirklich hieran Anstofs nehmen, und die Hinzufügung einer Wanne allzu beschwerlich finden, so braucht man nur in den Kork des oben besprochenen Ansatzstückes b''' ein Rohr einzufügen, welches von diesem Ansatzstücke bis über den oberen Rand des Gasometers ansteigt, hier eine Biegung macht, und mit seinem etwas gekrümmten Ende fast bis auf den Boden der Scheidewand dd' herabreicht, um alsdann den oberen Raum A ebenfalls als Wanne benutzen zu können.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs ff in Fig. 9. das gewöhnliche Glasrohr, welches zur Beobachtung des Wasserstandes dient, und c eine Klammer bezeichnet, welche das Wasserleitungsrohr in seiner Lage unterstützt.

Die Scheibe, die zwischen dem Hahnstück und der Schraube e in Fig. 7., mit welcher der Hahn angezogen werden kann, vorhanden ist, besitzt einen Ausschnitt, (der in der Zeichnung nicht angegeben werden konnte) um gemein-

schaftlich mit einem in das Hahnstück eingelassenen Stift dem Hahne nur eine Drehung um 90° zu gestatten.

Schliefslich will ich noch eines Punktes gedenken, in welchem die Gasometer meistens fehlerhaft oder wenigstens unbequem construirt sind. Es betrifft dieser Punkt das durch eine Schraubenkappe verschliefsbare Rohr *D* in Fig. 9., durch welches das Gasometer mit Gas gefüllt wird. Die Mechaniker pflegen diesem Rohr die in Fig. 10. abgebildete Einrichtung zu geben, welche jedoch den doppelten Nachtheil hat, dafs sich einerseits nach jedesmaligem Gebrauch des Gasometers das Wasser nicht vollständig ausgiefsen läfst, und dafs andererseits die mit dieser Einrichtung nothwendig verknüpfte *gröfsere Länge* des Rohres *D* die Einführung des Gasentwicklungsrohrs, das durch seine Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat eine mehr oder weniger unverrückbare Lage hat, beschwerlicher macht als diefs der Fall ist, wenn man diesen Theil des Gasometers die in Fig. 11. abgebildete Einrichtung giebt. Bei dieser letzteren ist nur darauf zu sehen, dafs die parallel mit dem Boden des Gasometers gezogene punktirte Linie *ab* in Fig. 11. oberhalb des Punktes *c* zu liegen kommt, um das mit Wasser gefüllte Gasometer bei geschlossenem Hahn und abgeschrobener Kappe aus der Wanne herausnehmen zu können, ohne dafs das Wasser aus dem Rohr *D* ausfliefst. Uebrigens ist dieser Vortheil, der allerdings bei Fig. 10. gesicherter erscheint, so unbedeutend, dafs man gerne darauf verzichten kann. Der luftdichte Verschlufs der Kappe wird dadurch erzielt, dafs man die Kappe mit Kork oder Guttapercha füttert.

(Hr. Mechanikus Oechsle in Pforzheim hat mir nach dieser Angabe zwei Gasometer, deren cubischer Inhalt sich bei gleicher Höhe wie 1 : 2 verhält, verfertigt, die in ihren Leistungen den gesagten Erwartungen vollkommen entsprechen. Ich bewahre in denselben schon seit zwei Monaten resp. Sauerstoff- und Wasserstoffgas auf, ohne eine Verunreinigung dieser Gase mit atmosphärischer Luft bemerken zu können, indem ich nur die Vorsicht beobachtete,

die Hähne etwas stärker, als diefs gewöhnlich der Fall ist, durch die Schraube *e* Fig. 7. anzuziehen. Ich darf daher mit der Versicherung schliefsen, dafs die neue Einrichtung sich bereits vollkommen bewährt hat).

Heidelberg, den 20. Januar 1850.

VIII. *Neue Versuche mit dem Leidenfrost'schen Phänomen; von J. Schnaufs.*

Von jeher für das sogenannte Leidenfrost'sche Phänomen, als eine der interessantesten Erscheinungen der Physik, eingenommen, beschäftigte ich mich anhaltend damit und suchte vorzüglich möglichst *grofse* Wassermassen rotiren zu lassen. So gelang es mir denn, unterstützt durch die Benutzung einer am Boden etwas flachen, uhrglasförmigen, ziehmlich grofsen Platinschale, schon vor einem Jahre eine eigenthümliche Erscheinung am Tropfen zu beobachten, über die ich meine Versuche seit der Zeit zu vervollkommnen bemüht war. Diese Erscheinung besteht darin, dafs der Tropfen — unter gewissen Verhältnissen — eine sehr schöne symmetrische Figur annimmt, erzeugt durch eine vom Centrum ausstrahlende Wellenbewegung. In der Voraussetzung, dafs diese Erscheinung Wenigen bekannt und nie öffentlich besprochen worden sey, theile ich hier meine bisher angestellten Beobachtungen mit.

1. Um den Versuch gelingen zu lassen, ist vor Allem eine passende Temperatur — Rothglühhitze — und eine etwas grofse, *flache* Platinschale, die den freien Bewegungen des Wassertropfens durch zu bedeutende Concavität nicht hinderlich ist, nöthig. Ich stelle das Experiment über einer Berzelius'schen gut ziehenden Spirituslampe an; Platinschalen von erwähnter zweckmäfsiger Form sind beim Universitätsmechanikus Apel in Göttingen vorräthig. Ich er-

erwähne diese erforderlichen Apparate weitläufig, weil ich der Ueberzeugung bin, dafs *ohne* sie das Experiment schwerlich gelingen wird.

2. Hat nun die Platinschale die Rothglühhitze erreicht — dabei mufs die Spiritusflamme so intensiv wirken, dafs die Temperatur durch stellenweise Annäherung der kalten Wassertropfen an die glühende Schale nur augenblicklich unmerklich erniedrigt, dann aber sogleich wieder dieselbe wird — so spritzt man mit einer zweiröhrigen Spritzflasche vorsichtig in ganz kleinen Tropfen so lange darauf, bis sich das gewöhnliche abgeplattete Sphäroid von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser gebildet hat. Nun sucht man durch senkrechtes Hineinhalten eines Platindrahtes — allenfalls auch eines spitzen, massiven Glasstabes — in die Mitte des Tropfens den letzteren in Ruhe zu bringen. Nachdem diefs geschehen, was in einigen Augenblicken der Fall ist, so bemerkt man bald um den Draht oder den Glasstab herum auf dem Tropfen sich concentrische Kreise bilden, wobei ein eigenthümliches Summen durch das Gefühl in der Hand oder durchs Gehör wahrgenommen wird; dabei steigen kleinere oder gröfsere Blasen in der Mitte des Wasserdampfes in die Höhe. Zieht man jetzt den Platindraht langsam in senkrechter Richtung heraus, so geräth plötzlich der ganze Tropfen in eine hüpfende Bewegung, gleichsam in das heftigste Tanzen, *wobei er die schönsten Formen annimmt* und sich mehr oder weniger langsam um seinen Mittelpunkt dreht.

3. Diese Formen sind, vom Centrum aus betrachtet, ganz symmetrische, stern- oder rosettenförmige Figuren, deren strahlenförmige Hervorragungen vollkommen abgerundet sind. (Siehe die Fig. 13. 14. und 15. Taf. III.). Die Zahl der strahlenförmigen Hervorragungen, ist stets eine *gerade* und hängt von der Gröfse des Tropfens, mehr aber noch von der Schnelligkeit der Bewegung, und diese wiederum von der Temperaturhöhe ab. Im Allgemeinen sind die Hervorragungen um so zahlreicher, je gröfser die angewandte Hitze ist. Bei während des Versuchs gleichbleibender Temperatur kann man folgendes Verhältnifs zwischen der An-

zahl Hervorragungen und der allmälig abnehmenden Wassermenge beobachtet.

a) Fig. 13. Taf. III. zeigt sich am häufigstens im *Anfang*, wenn der Tropfen noch die in der Abbildung beibehaltene Gröfse besitzt. Die Gestalt ist hier achtstrahlig oder -bogig und man sieht die Linien von zwei und vierbogigen Formen *abcd* und *a'b'c'd'* sich scheinbar so deutlich durchschneiden, dafs man versucht wird, zu glauben, die Erscheinung sey zum Theil eine optische Täuschung, dadurch hervorgebracht, dafs sich die vierbogige Gestalt *abcd* in der Richtung des Pfeiles sehr rasch um sich selbst bewege, so dafs man sie in den zwei Stellungen zugleich erblicke, wodurch die achtbogige Figur entstehe. Um zu entscheiden, ob die letztere die *eigenthümliche* oder blofs durch die Rotation der vierbogigen Gestalt um ihr Centrum entstanden sey, kam der Hr. Professor Snell, dem ich meine Versuche vor Augen führte, auf den Gedanken, die ganze Erscheinung bei dem Lichte des elektrischen Funkens zu betrachten. Obgleich diefs wegen der plötzlichen Entfernung jeder fremden Beleuchtung einigermafsen schwierig in's Werk zu setzen ist, liefs ich mir die Mühe der öfteren Wiederholung doch nicht verdriefsen, bis sich endlich das gewünschte Resultat ergab. Man erblickte nämlich beim Leuchten des elektrischen Blitzes den Tropfen in *achtfacher Strahlenform*, gerade so, wie beim dauernden Licht, womit die wirkliche Existenz dieser Gestalt erwiesen ist.

Für Solche, die diesen letzten Versuch wiederholen wollen, füge ich hinzu, dafs es nichts schadet, wenn der elektriche Funken auch nicht sehr intensiv leuchtet, wenn man nur wenigstens die *Spiegelung* desselben in zwei nebeneinander liegenden Zacken des Tropfens erblickt, während er gerade eine acht- oder sechsstrahlige Gestalt angenommen hat, denn hieraus ergiebt sich dasselbe.

b) Häufig geräth der Tropfen, wenn er etwas an Masse abgenommen hat, in so heftige Schwingungen, dafs man nicht im Stande ist, die Strahlen zu zählen; unterscheiden

und erkennen lassen sich indessen noch recht gut: eine zehn- zwölf- und sechzehnstrahlige Gestalt. Sie sind im Uebrigen der in Fig. 13. abgebildeten völlig gleich. Beim aufmerksamen Hineinschauen, was am bequemsten durch eine starke klare Glastafel geschieht, um durch die Hitze nicht belästigt zu werden, gewahrt man während der rascheren Wellenbewegungen auf der *Oberfläche* des Tropfens ebenfalls symmetrisch geordnete Erhöhungen und Vertiefungen, die ohne Zweifel zu denen an der Peripherie in gewisser Beziehung stehen.

c) Zuweilen nimmt der Tropfen beim Uebergang aus der achtstrahligen zu einer mehrstrahligen Gestalt die von Fig. 14. Taf. III. an; die Wellenbewegung ist alsdann nur langsam.

d) Fig. 15. Taf. III. stellt die Form vor, welche häufig kleine Tropfen von ungefähr Erbsengröfse annehmen; merkwürdig ist es, dafs nach meinen Beobachtungen ein grofser Tropfen, der anfangs eine vielstrahlige Gestalt darstellte, bei allmäliger Abnahme an Masse niemals *von selbst* in die vierbogige Bewegung verfällt, sondern dafs diese nur *ursprünglich kleinen* Tropfen eigen ist.

4. Es ist beinahe unmöglich, schon jetzt etwas Sicheres über die Ursache der ganzen Erscheinung sagen zu können, und das nachfolgend Mitgetheilte soll nichts weiter als eine einfache, auf Beobachtungen gegründete Vermuthung seyn. Ich wünsche indessen aufrichtig, dafs dieses neue Phänomen genügendes Interesse finden möge, um auch Andere zu weiteren Versuchen anzuregen; den Bemühungen Vieler möchte die Lösung des Räthsels leichter gelingen. — Meiner Ansicht nach ist der Ursprung dieser Erscheinung darin zu suchen, dafs das unter dem schwebenden Tropfen erzeugte Wassergas entweder zufällig — denn die Bewegung findet zuweilen auch ohne äufsere Nachhülfe statt — oder durch den Platindraht vermöge der Adhäsion, unter den Schwerpunkt der schwebenden Wassermasse hingezogen wird und dort durch einen, wegen momentaner Verdichtung und Wiedererzeugung des Gases

veränderlichen, gleichsam vibrirenden Druck nach oben auf die nach allen Richtungen sich frei bewegende Masse, die Schwingungen erzeugt. — Jedenfalls ist es eine würdige Aufgabe der Mathematik, diese Wellenbewegungen durch Gröfsenverhältnisse zur Anschauung zu bringen, denn hier wird der Wellentheorie ein neues Feld eröffnet in den Schwingungen eines tropfbarflüssigen, freischwebenden Körpers.

5. Die Aehnlichkeit der ganzen Erscheinung mit den Klangfiguren ist auffallend; letztere könnten gleichsam als Skelett der Wassergestalten angesehen werden, welchen die Erhöhungen und Vertiefungen des schwingenden Tropfens vielleicht entsprechen. Das zwar schwache, aber jedesmal bemerkliche Summen im Momente des Entstehens der Figuren scheint die Aehnlichkeit zu vermehren.

6. Wenn man Körner oder Pulver eines festen, im Wasser unlöslichen Körpers in den Tropfen streut, so werden die excentrischen Strahlungen zwar kleiner, aber um so rascher und zahlreicher, so dafs der klare äufserlich scheinbar fast unbewegliche Wassertropfen, mit zahllosen symmetrischen Erhöhungen und Vertiefungen bedeckt, ein, gewissen kleinen Seeigelschaalen ähnliches, Ansehen gewinnt.

7. Die Schwingungen finden statt bei jedem flüssigen Körper, welcher der Einwirkung der hohen Temperatur ohne Zersetzung zu widerstehen vermag. Die Schwingungen werden um so rascher, kleiner und zahlreicher, je gröfser das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Schwefelsäure, mit verschiedenen Quantitäten Wasser verdünnt, zeigt diefs recht schön; sie concentrirt sich während des Versuches allmälig und die Bewegungen werden innerhalb des Tropfens immer rascher.

Fette Oele zeigen nur einige Augenblicke das gewöhnliche Leidenfrost'sche Phänomen und verbrennen alsdann.

Am Alkohol beobachtete ich, je nachdem er wasserfrei oder wäfsrig war, verschiedene unregelmäfsige Bewegungen, deren ich hier, wo blofs *symmetrische* Figuren ins Auge

zu fassen sind, nicht näher erwähnen will; das Bestreben des Alkoholtropfens, die Gestalt von Fig. 15. — die *mit möglichst geringer Bogenzahl* — anzunehmen, ist indessen beachtungswerth. Bringt man einen möglichst grofsen Tropfen absoluten Alkohols auf die glühende Platinscheibe, so bildet sich *unter Abscheidung von Kohle* Aldehyd, welches gewöhnlich nach einigen Augenblicken mit stark leuchtender Flamme verbrennt, während der noch unzersetzte Alkoholtropfen, ohne zu brennen, erst in diesem Momente, rings von Flammen umgeben, die Gestalt der Fig. 14. annimmt. Jedenfalls verhindert anfangs das zu geringe specifische Gewicht des Alkohols die Schwingungen und sie zeigen sich erst dann, wenn, wie durch das Uebergehen des verbrennenden Aldehyds in Gase von gröfserer Expansion, ein Druck auf die Oberfläche des Tropfens stattfindet. — Diefs steht in Uebereinstimmung mit dem Obenerwähnten, dafs nämlich die Wellenbewegung um so rascher, und die Anzahl der Bogen um so gröfser ist, ein je gröfseres specifisches Gewicht die Flüssigkeit hat, einerlei, ob dasselbe ursprünglich, oder durch fremde Körper erzeugt ist, dafs ferner umgekehrt specifisch leichtere Flüssigkeiten langsamer schwingen und Rosetten von geringer Bogenzahl bilden.

Jena im December 1849.

IX. *Das Interferenzoskop, ein Apparat zur Darstellung und Beobachtung der Interferenzerscheinungen bei Wasserwellen; von Dr. Adolph Poppe.*

Der Wunsch, die Interferenzphänomene bei Wellenbewegungen in Flüssigkeiten optisch bequem darzustellen, leitete mich auf die Construction eines Apparates, in welchem

ich durch eine einfache mechanische Vorrichtung an beliebigen Stellen einer Wasserfläche Systeme rasch auf einander folgender Wellen (100 bis 200 in 1 Sekunde) errege und die Brechung der Lichtstrahlen in der Flüssigkeit benutze, um die Interferenzen der Wellenberge als hellglänzende unbewegliche Linien auf einem weifsen Grunde oder auf einer transparenten Scheibe erscheinen zu lassen.

Es stelle Fig. 16. Taf. III. den Durchschnitt einiger durch Interferenz entstandener Wellen dar, welche von senkrecht einfallenden Sonnenstrahlen *ap*, *br*, *cs*... getroffen werden. Die Wellenberge *abc*, *efg*... wirken in diesem Falle in ähnlichem Sinne, wie Convexgläser; sie concentriren die einfallenden Strahlen in eine Brennlinie, während die Wellenthäler *cde*, *ghi*... in dem Sinne von Concavgläsern eine Zerstreung der Lichstrahlen bewirken. Befindet sich nun unter der Oberfläche des Wassers eine weifse Fläche *AB* in der gehörigen Brennweite, so werden die von den Wellenbergen aufgefangenen Strahlenbündel auf dem weifsen Grunde in *m*, *n*, *o*... zu hellen Lichtlinien vereinigt erscheinen, während die von den Wellenthälern aufgefangenen Strahlen innerhalb der Räume *mn*, *no*... sich zerstreuen und daselbst nur eine matte Beleuchtung hervorbringen. Noch deutlicher werden die Lichtlinien hervortreten, wenn die Strahlen schief z. B. in den Richtungen ap', br', cs'... einfallen, weil dann diejenigen Strahlen, welche die hintere Seite eines Wellenberges und die angränzende Seite eines Wellenthales treffen, zum Theil vollständig reflectirt werden, wodurch der die Lichtlinien trennende Raum um so dunkler erscheint. Dieses ist das Princip, worauf der in Rede stehende physikalische Apparat beruht.

Fig. 17. Taf. III. giebt eine isometrisch-perspectivische Skizze des Interferenzoskops in seiner einfachsten Form. Auf einige vortheilhafte Modificationen desselben werde ich am geeigneten Orte aufmerksam machen. Die Hauptheile des Apparates sind der Wasserbehälter, der Mechanismus zur Erregung der Wellen, und die Fläche zur Auffangung

der gebrochenen Lichtstrahlen. Zur Aufnahme des Wassers dient ein rectangulärer 14 Zoll langer, 10 Zoll breiter und 3 Zoll tiefer, inwendig geschwärzter, Behälter aus Blech. Dieser Behälter ist in einen starken auf vier Füfsen ruhenden hölzernen Kasten *A* eingefügt und mit einem Hahn *a* zum Ablassen des Wassers versehen. *B* ist ein um Scharniere drehbarer und in jeder Lage fixirbarer Planspiegel, mit dessen Hülfe die Sonnenstrahlen, wenn sie keine günstige Richtung haben sollten, aufgefangen und unter dem geeigneten Winkel auf die Wasserfläche reflectirt werden können. Ist man in dem Fall, von dem Spiegel Gebrauch zu machen, so mufs man die direct einfallenden Strahlen durch einen in der Abbildung nicht angegebenen leichten Pappdeckelschirm von der Wasserfläche abhalten. Als Lichtquelle kann auch eine helle Lampe benutzt werden, die man mit Rücksicht auf die Divergenz der Strahlen in der geeigneten Entfernung vom Apparate aufstellt.

Die Vorrichtung zur Erregung der Wellen besteht aus einem verschiebbaren eisernen Gestell *bbb*, das an jede Stelle des Wasserbehälters bewegt und vermittelst zweier Stellschrauben *c* an beiden gegenüberliegenden Wänden des hölzernen Kastens befestigt, auch ganz herausgenommen werden kann. In diesem Gestell, das sich über die ganze Breite des Behälters erstreckt, ist nahe am Boden des letzteren eine Axe *dd* gelagert. Von dem einen Ende dieser Axe geht ein Arm in die Höhe, dessen oberes Ende mit einem Haken oder Einfall *e* versehen ist. Der letztere wird durch eine in der Abbildung nicht sichtbare Feder, deren Druck sich beliebig reguliren läfst, gegen die schrägen Zähne des Rades *f* gedrückt. Die Axe des Zahnrades ist mit einer Kurbel *g* versehen, oder sie steht mit einem einfachen Uhrwerk in Verbindung, und es ist die Anordnung getroffen, dafs das Rad leicht von seiner Axe abgenommen und durch ein anderes mit mehr oder weniger Zähnen versehenes ersezt werden kann. Ertheilt man nun dem schräg gezahnten Rade entweder durch Drehung der Kurbel aus freier Hand oder vermittelst des Uhrwerks eine

gleichförmige Rotation, so wird das Einfallen des Hakens *e* zwischen die schrägen Zähne des Rades *f* die Axe *dd* in rasche Oscillationen versetzen. Die Axe ist mit einer Anzahl horizontaler und verticaler Löcher durchbohrt, um diejenigen Gegenstände daran befestigen zu können, die durch ihre Schwingungen ein System rasch auf einander folgender Wellen von verschiedener Gestalt hervorzubringen bestimmt sind. Jede Umdrehung des Zahnrades *f* erzeugt eben so viel Wellen, als das Rad Zähne hat, so daſs man z. B. bei einem Rade von 120 Zähnen, wenn man diesem eine Geschwindigkeit von einer Umdrehung in der Sekunde ertheilt, von beliebigen Punkten der Wasserfläche aus, 120 Wellen in einer Sekunde erregen kann, deren Interferenzen sich auf einem hellen Grunde als unbewegliche Lichtcurven von parabolischer, hyperbolischer und anderer Form sehr schön abbilden. Zur Auffangung der Lichtstrahlen nach ihrer Brechung im Wasser dient am zweckmäſsigsten eine matt geschliffene Glastafel *C*, welche in eine Oeffnung des Behälterbodens wasserdicht eingesetzt ist. Unter dieser Glastafel befindet sich ein unter einem Winkel von 45° geneigter Planspiegel, worin der Beobachter alle auf dem Wasserspiegel erzeugten und auf der Glastafel sich abbildenden Interferenzphänomene deutlich erblickt. Befestigt man z. B. an der Axe *f* zwei starke Drähte *ii*, die aufwärts gebogen sind und sich an der Wasseroberfläche in conische Spitzen endigen, so erscheint, sobald der Apparat in Thätigkeit gesetzt wird, in dem Spiegel das Abbild eines Systems von Hyperbeln, die sich um die beiden wellenerregenden Spitzen als um Brennpunkte legen, und deren groſse Axen je um eine Wellenlänge zunehmen. Eine der genannten Drahtspitzen, in der Mitte einer kreisrunden Fläche oscillirend, giebt ein System kreisrunder um den Mittelpunkt der reflectirenden Fläche concentrisch angeordneter Lichtlinien. Eine Spitze, in einiger Entfernung von einer geraden Schiene und gleichzeitig mit ihr schwingend, giebt Lichtcurven, deren parabolische Gestalt sich leicht nachweisen läſst. Diese Parabeln haben

den wellenerregenden Punkt zum gemeinschaftlichen Brennpunkt, und diejenige derselben, deren Scheitel in der Mitte des Abstandes der Drahtspitze von der oscillirenden Schiene fällt, hat die letztere zur Leitlinie, während man sich die Leitlinien der andern Parabeln um eine, zwei oder mehrere Wellenlängen von dem Brennpunkte entfernter oder demselben näher liegend denken mufs, je nachdem der Scheitel der Parabel um eine, zwei oder mehrere Wellenlängen dem Brennpunkte entfernter oder näher liegt. Und so können mit diesem Apparate, je nach der Gestalt der reflectirenden Flächen und der Stellung der wellenerregenden Spitzen gegen sie, Interferenzfiguren von manigfaltigen Formen erzeugt und dem Auge transparent dargestellt werden. Je gleichmäfsiger die Oscillationen erfolgen, desto reiner und bestimmter prägen sich diese Figuren aus; so zeigen sich z. B. die oben erwähnten Hyperbeln in eigenthümlicher Schärfe und Reinheit, wenn man an die beiden Zinken einer Stimmgabel feine Nadeln festbindet, die Stimmgabel in Schwingungen setzt und die Nadelspitzen in das Wasser taucht. Dem Lehrer der Physik wird das Interferenzoskop nicht nur beim Vortrage über die Gesetze der Wellenbewegung in Flüssigkeiten, sondern auch bei Gelegenheit der Optik, als Mittel zur Erläuterung und anschaulichen Darstellung der Interferenzphänomene, gute Dienste leisten.

Schliefslich bemerke ich, dafs Hr. Mechanikus Fritz dahier Interferenzoskope mit Uhrwerk und sorgfältig gearbeiteten polygonalen, kreisrunden, elliptischen, parabolischen u. s. w. Reflexionflächen und zugehörigen schwingenden Spitzen zu dem Preise von 28 bis 30 Fl. und ohne Uhrwerk zu dem Preise von 18 bis 20 Fl. verfertigt.

Frankfurt a. M., den 6. October 1849.

X. *Beschreibung eines neuen Farbenwandlungsapparates, der dazu gehörigen Objecte und der damit anzustellenden zum Theil neuen Versuche; von Professor Hessel in Marburg.*

Um die Versuche, durch welche die von mir nachgewiesenen[1]) Gesetze der Farbenwandlung anschaulich gemacht werden, bequemer anstellen zu können, habe ich den hier unten beschriebenen Apparat construirt, welchen ich hierdurch Denen, die sich für die Farbenwandlung interessiren, empfehlen will, da er nach den darüber vorliegenden Erfahrungen seinen Zwecken entspricht. Er hat mich zu einigen Versuchen geführt, die neu sind.

Der Apparat, Fig. 21 und 22. Taf. I.[2]) besteht aus der ebenen Platte *T*, die als Beobachtungstischchen dient und um eine horizontale, ihrer Ebene parallel liegende, Axe gedreht werden kann; diefs Drehen geschieht mittelst des Griffes *G*, welcher in dem verticalen Pföstchen *S* des Stativs drehbar ist und an dessen vorderem Ende die Platte befestigt ist. Die Tischplatte *T* kann also unter jeder beliebigen Neigung gegen den Horizont gestellt werden. Sie ist in ihrer Mitte, senkrecht zu ihrer Ebene, durchbohrt, um eine röhrenförmige hölzerne Axe aufzunehmen, die an ihrem oberen Ende mittelst des Knopfes *A* gedreht werden kann. In das Röhrchen *A* werden die Beobachtungsobjecte eingesteckt. — *k* und *i* sind Keile zur Befestigung der Axen in ihren Lagern.

In Fig. 25. und 26. ist *h* eine Glastafel, in welcher, in der Mitte, sowohl nach der Länge, als nach der Breite, mit dem Diamant eine gerade Linie eingeritzt ist, so dafs diese beiden Linien ein rechtwinkliches Kreuz bilden, und auf welcher mit Auflösung von schwarzem Siegellack, in der

1) S. Kastners Archiv für die gesammte Naturlehre Bd. 10, Heft 3, S. 273 ff.

2) Dem Hefte No. 1. dieses Bandes beigegeben.

Entfernung von etwa ¾ Zoll vom Durchschnittspunkt dieser beiden Linien, Punkte, die in der Peripherie eines Kreises liegen, angedeutet sind. Sie ist in einem Hölzchen *v* eingelassen und kann mittelst des runden Zäpfchens *w*, das in ein, bei *u* in Fig. 21. Taf. I. angebrachtes Loch gesteckt wird, parallel dem Beobachtungstischchen *T* befestigt werden.

Die Beobachtung geschieht am besten entweder so, dafs der Beobachter der Sonne oder einer anderen Lichtquelle den Rücken zukehrt und das Licht über seine rechte (oder linke) Schulter her, in gleicher Höhe mit dem Auge, auf das Beobachtungsobject einfallen läfst; oder auch so, dafs der auf das Object fallende Lichtstrahl mit dem vom Object in das Auge gelangenden Lichtstrahl in einer zum Horizont, also zum Fufs des Stativs, senkrechten Ebene befindet. In Fig. 27. stellt für diesen Fall *o* den Ort des Objects, *so* den darauf fallenden Strahl des Lichtes, *a* das Auge und *aos* diese zum Horizont, respective zum Fufs des Instrumentes, senkrechte Ebene vor. Arbeitet man nun beim Licht der Sonne, oder bei dem Lichte einer hellen Wolke, so mufs der Körper des Beobachters seitlich von der Ebene *aos* sich befinden; arbeitet man aber des Nachts bei einer Lichtflamme, so ist das Licht, niedriger als das Auge, zwischen den Beobachter und das Object zu stellen und zwischen dem Licht und dem Beobachter ein Schirm anzubringen, über dessen oberen Rand hinweg das Auge auf das Object blickt, ohne die Lichtflamme selbst zu sehen.

Der ganze Apparat erhält vor einer Beobachtung stets eine seiner drei wichtigsten Stellungen.

1. Die Stellung I. ist jene, bei welcher, durch Drehung des Stativ um seine Axe, (das heifst um die Mittellinie, welche senkrecht ist zum Fufse des Stativs) und des Griffes *G*, um seine horizontale Axe, das Tischchen *T* so gestellt ist, dafs, wenn seine Fläche spiegelte, sie das Licht der Sonne in das Auge des Beobachters senden würde, während zugleich der einfallende und der zurückgeworfene Strahl einen nicht allzugrofsen Winkel bilden.

2. Die Stellung II. entsteht aus I. dadurch, dafs man

das Stativ um seine verticale Axe um 90° dreht, und das Tischplättchen *T*, mittelst des Griffes *G*, in eine senkrechte Lage bringt, so, dafs die Axe des Knopfes *A* eine horizontale Lage erhält.

3. Die Stellung III. ist jene, bei welcher der Sonnenstrahl senkrecht zur Ebene des Tischchens *T* ist. — Die meisten der bei dem Apparat befindlichen Beobachtungsobjecte bestehen aus Labradorfeldspath, und nur um die allgemeinere Gültigkeit der durch den Apparat zu versinnlichenden Farbenwandlungsgesetze anzudeuten ist eins von farbenwandlendem Kalifeldspath aus Norwegen beigefügt. Sie sind zum Theil unmittelbar an hölzerne Stifte, zum Theil aber an Drähte gekittet, die in hölzernen Stiften stecken.

Um die Construction dieser Objecte erläutern zu können, dienen folgende Angaben über die in Betracht kommenden Spaltungsverhältnisse der genannten Mineralien.

Der *Labradorfeldspath* ist spaltbar parallel den Flächen eines unregelmäfsigen Parallelepipeds Fig. 23. Taf. I., bei welchem die Neigung der Flächen

an der Kante $\alpha\gamma = 85\frac{1}{2}$ Grad
- - - $\alpha\beta = 115$ -
- - - $\alpha\delta = 119$ -

beträgt. Die deutlichste Spaltungsrichtung ist die parallel *P*, etwas minder deutlich ist die parallel der Fläche *M*, welche die Farbenwandlungsfläche ist, und am mindesten deutlich ist jene parallel der Fläche *l*.

Der *norwegische farbenwandelnde Kalifeldspath* ist spaltbar nach zweien Richtungen *P* und *M*, Fig. 24. Taf. I. fast gleich deutlich und nach der Richtung μ findet eine undeutliche Spaltbarkeit statt, die mehr das Resultat einer Art von schaliger Zusammensetzung ist (wie man sie bei andern Mineralien z. B. beim Schwerspath häufig findet), als das man sie mit den übrigen wesentlichen Spaltungsrichtungen vergleichen könnte. Diese Richtung μ ist es, der hier die Farbenwandlung entspricht. An dem Parallele-

piped, das von den Flächenpaaren $PM\mu$ begränzt werden kann, ist die Neigung

an der Kante $\alpha\gamma = 90$ Grad

- - - $\alpha\delta = 101\frac{1}{2}$ -

und die Neigung der Kantenlinie $\alpha\gamma$ gegen die Fläche $\mu =$ $118\frac{1}{2}$ Grad ungefähr, ein Winkel, dessen Nebenwinkel $=$ $61\frac{1}{2}$ Grad, von 60 Grad nur um $1\frac{1}{2}$ Grad verschieden ist.

Beobachtungsobjecte und Versuche, die damit angestellt werden.

Object I. (Fig. I. Taf. I.)

Labradorfeldspath. Stift senkrecht zur Farbenwandlungsfläche *M*, versehen mit einem Zeiger (einem Federchen), das parallel der Kante der beiden deutlichsten Spaltungsrichtungen (die den Flächen *M* und *P* entsprechen) angebracht ist.

Erster Versuch[1]). Stellung I. des Instruments. Drehung des Knopfes *A*. Keine Farbenwandlung sichtbar. Der farbige Lichtstrahl geht also einen ganz anderen Weg, als den der gewöhnlichen Zurückwerfung.

Zweiter Versuch. Dreht man aber nun den Knopf *A* so, dafs die, durch den Zeiger denkbare, zu *T* senkrechte, Ebene auch zur Horizontalebene senkrecht ist, so wird, wenn man nun den Griff *G* nach der einen Seite dreht, wohin das Federchen zeigt, bei hinreichendem Grade dieser Drehung, die Farbenwandlung auf der Fläche *M* sichtbar werden.

Dritter Versuch. Dreht man nun, nachdem der zweite Versuch beendigt worden ist, den Knopf *A* um 180°, so ist die Farbenwandlung verschwunden, obgleich die Farbenwandlungsfläche aus der Ebene, in der sie lag, nicht herausgetreten, sondern mit ihr in Congruenz geblieben ist. Es ist diefs ein weiterer Beweis des Satzes, dafs hier eine gewöhnliche Zurückwerfung des Lichtes nicht stattfindet.

1) Bei den Versuchen 1 bis 15 wird die Glastafel *h*, als unnöthig und die Beobachtung erschwerend, weggelassen; bei 16 und 17 findet sie ohnehin keine Anwendung.

Vierter Versuch. Dreht man jetzt den Griff *G* nach der Seite hin, nach welcher *nunmehr* das Federchen zeigt, so kommt, nach hinreichender Drehung, die Farbenwandlung abermals zum Vorschein, obgleich jetzt die Fläche *M* mit der Ebene, in der sie am Ende des Versuchs lag, einen Winkel von ungefähr 120° bildet, und der Zeiger nach der entgegengesetzten Weltgegend hin zeigt.

Object II. (Fig. II. Taf. I.)

Spaltungstück von Labradorfeldspath. Die Fläche *M*, sowohl als die Kante der beiden Hauptspaltungsrichtungen (*P* auf *M*) unter ungefähr 60° gegen die Axe des Stiftes geneigt; die *stumpfe* Kante, welche die obere Fläche *M* mit der, der dritten Durchgangsrichtung entsprechenden, Fläche *l* bildet liegt oben.

Fünfter Versuch. Stellung I. des Instruments. Drehung des Knopfes *A*. Die Farbenwandlung ist während der ganzen Umdrehung sichtbar, obgleich die Farbenwandlungsfläche *M*, während der Umdrehung, als berührende Ebene, an der Fläche eines Kegels sich bewegt, dessen Schnitt durch die Axe, an der Spitze einen Winkel von 120° hat.

Object III. (Fig. III. Taf. I.)

Zwei Spaltungsflächen von Labradorfeldspath, an einem, als gemeinsame Umdrehungsaxe dienenden, Stift befestigt so, dafs zu jedem diese Axe des Stiftes eine solche Stellung hat, wie beim vorigen Object, und eine halbe Umdrehung um diese Axe jedes der zwei Spaltungsstücke in die Stelle und Stellung des andern versetzt, also die Farbenwandlungsfläche des einen, mit der des andern, einen Winkel von ungefähr 120° macht.

Sechster Versuch. Der Knopf *A* wird langsam umgedreht. Die Farbenwandlung ist auf beiden Labradorstücken während der ganzen Umdrehung sichtbar.

Object IV. (Fig. IV. Taf. I.)

Ein Spaltungsstück von Labradorfeldspath, der jene vielfach wiederholte Zwillingsbildung zeigt, gemäfs welcher die

Farbenwandlungsfläche als eine vielfach parallel gestreifte erscheint, wobei nur die abwechselnden Streifen in gleicher Art liegen und gleichzeitig ihre Farbenwandlung zeigen, so an zwei Stifte gekittet, die ungefähr einen Winkel von 60° mit einander bilden, dafs der eine Stift zu den Zwillingsindividuen der einen Stellung, und der andere zu jenem der anderen Stellung so gehört, wie bei Object II. beschrieben ist.

Siebenter Versuch. Wenn das Object mit dem einen Stift auf das Instrument, dafs in Stellung I. sich befindet, aufgesteckt und dann der Knopf *A* gedreht wird, so zeigen, während der Drehung, die Streifen der einen Art die Farbenerscheinung; wird dagegen das Object mit dem andern Stift aufgesteckt, so ist die Farbenwandlung auf den, zwischen jenen gelegenen, Streifen der andern Art, während der ganzen Umdrehung von *A* sichtbar.

Object V. (Fig. V. Taf. I.)

Zwei Stücke einer Platte von Labradorfeldspath, die *nicht genau* parallel der Fläche *M* geschliffen ist. In Folge dieser Abweichung ist die Zusammenstellung der beiden Stücke an einem Stift nicht wie bei Object III., sondern so bewerkstelligt, dafs die Neigung der beiden Farbenwandlungsflächen, die dort 120° betrug, hier nur 107° [1]) ausmacht und dafs die Kanten *M* auf *P* die bei Object III. mit den Schenkeln des Neigungswinkels der Flächen *M* beider Stücke parallel lagen, mit den Schenkeln des jetzigen Neigungswinkels in der Ebene der geschliffenen Farbenwandlungsfläche einen Winkel von fast 40° bilden.

Achter Versuch. Wie der Versuch mit Object III. Er zeigt entschieden, dafs der Lichtstrahl in die Oberfläche eindringe, ehe er zurückgestrahlt wird, weil schiefes Anschleifen Ablenkung des farbigen Lichtstrahles von seinem, an Object I. und II. nachgewiesenen, gewöhnlichen Wege hervorbringt. — Zugleich ist ersichtlich, dafs vermöge die-

1) Ein Winkel der, je nach der Lage der angeschliffenen Fläche zu den Durchgangsrichtungen, verschieden seyn kann.

ser, erst kürzlich von mir entdeckten, weiteren Eigenschaft, der Labradorfeldspath, der vom Juwelier, bei gehöriger Kenntnifs der, von mir bereits füher aufgefundenen und beschriebenen, durch die hier aufgeführten Versuche deutlich erläuterten Gesetze der Farbenwandlung, sich zu schönen kegel- oder pyramidenartigen Schmuckgebilden verwenden läfst, hierzu um so tauglicher ist, weil nun ein derartiges Gebilde nicht gerade stets Flächen haben mufs, die unter ungefähr 60° gegen die Axe geneigt sind, sondern auch weil spitzigere pyramidenartige Zusammenstellungen sich anfertigen lassen, die den *vollen* Farbenschein auf ihrer ganzen Aufsenfläche darbieten. Die geschliffene Fläche darf, meinen bisherigen Erfahrungen zu Folge, nicht allzusehr vom Parallelismus mit der Farbenwandlungsfläche *M*, welcher die eine deutliche Spaltungsrichtung parallel liegt, abweichen, sondern nur 0—10 Grad etwa, nach irgend einer Richtung hin. Durch die Art und Gröfse dieser Abweichung wird bedingt:

1. die Gröfse der Neigung der Fläche eines darzustellenden pyramidalen Theiles eines Schmuckes gegen die Axe der Pyramide und 2. die Gröfse der Drehung, welche das einzelne Labradorplättchen, beim Zusammensetzen zu einer Pyramide um eine, zur Ebene des Plättchens senkrechte Linie erleiden mufs, ehe es festgesetzt werden darf, was in jedem einzelnen Falle durch Erfahrung leicht auszumitteln ist, wenn man die von mir beschriebenen Gesetze der Farbenwandlung überhaupt kennt. — Gut ist es, die zu einer pyramidalen Zusammenstellung zu verwendenden Labradorplättchen aus einer bereits vorgeschliffenen, auf ihrer Hauptfläche farbenwandelnden Platte zu schneiden, weil dann die Zusammenfügung um so leichter wird.

Object VI. (Fig. VI. Taf. I.)

Spaltungsstück von Labradorfeldspath, an welchem die beiden parallelen Farbenwandlungsflächen *M* durch Spaltung entwickelt sind. Dasselbe ist an ein Paar zueinander senkrechten Stifte (einen rechtwinklich gebogenen Draht) so

so gekittet, dafs der eine α parallel den Flächen *M* und senkrecht zur Kante *P* auf *M* ist, während der andere β parallel der Kante *P* auf *M* liegt; letzterer ist mit einem Zeiger[1]) (einem Federchen) versehen, welcher senkrecht zu der Fläche *M* ist. Die Objecte I. und VI. lassen sich auch zweckmäfsig verbinden in ein einziges, mit drei zu einander senkrechten Stiften.

Neunter Versuch. Stellung II. des Instruments. Wird der Stift α, welcher keinen Zeiger hat, in *A* eingesteckt, so bringt hinreichende Drehung des Knopfes *A* die eine, und weitere Drehung um 180° die andere Fläche *M* zum Farbenwandeln.

Zehnter Versuch. Stellung I. des Instruments. Wird der Stift β in *A* eingesteckt, dann *A* gedreht bis sein Zeiger aufwärts zeigt, und die Ebene, durch den Stift β und durch seinen Zeiger, senkrecht ist zur Axe des Griffes *G*, und dann der Griff nach der Richtung hingedreht, nach welcher der Zeiger deutet, und diese Drehung so weit fortgesetzt, bis die Farbenwandlung auf einer der Flächen *M* sichtbar wird, und man dreht jetzt den Knopf *A* um 180°, so zeigt die, hierdurch an die Stelle jener ersten *M* Fläche gekommene, zweite *M* Fläche ihre Farbenwandlung *nicht.*

Elfter Versuch. Dreht man aber, nachdem der zehnte Versuch beendigt ist, den Griff *G* nach der Richtung hin, welche dem Zeiger des Stifts β entgegengesetzt ist, um ungefähr 60 Grad, so wird die Farbenwandlung auf dieser zweiten *M* Fläche sichtbar.

Object VII. (Fig. VII. Taf. I.)

Spaltungsstück von Labradorfeldspath, welcher jene andere Art der vielfach wiederholten Zwillingsbildung wahrnehmen läfst, bei welcher die *nicht farbenwandelnden* Spaltungsflächen, parallel der Kante *P* auf *M*, gestreift erscheinen und bei welchem insbesondere diese Streifen sehr dicht und fein, also die ihnen entsprechenden lamellenartigen In-

1) Er ist bei β in Fig. VI. durch einen Punkt angedeutet, der in dem Bilde des Holzstiftes β sichtbar ist.

dividuen beider entgegengesetzten Stellungen sehr dünn sind, Licht durch sich dringen lassen. Die Befestigung auf dem Stifte ist wie bei Object I. Der Zeiger, ein Drähtchen, parallel der Kante *P* auf *M*, zeigt nach *beiden* entgegengesetzten Richtungen, aber zur Unterscheidung ist das eine Ende in ein ringförmiges Ohr gebogen.

Zwölfter Versuch. Er wird wie der zweite Versuch durch den Versuch No. I. (der auch hier dasselbe Resultat giebt, wie mit Object I.) vorbereitet; ist aber die Ebene durch die Axe des Stiftes und durch den Zeiger, senkrecht zur Axe des Griffes *G*, also senkrecht zur Horizontalebene, so bringt Drehung des Griffes *G*, und zwar sowohl die in der Richtung des einen, als die in der Richtung des anderen Endes des Zeigers, wenn sie, vom ursprünglichen mittleren Stand an gemessen, ungefähr 30 Grad beträgt, die dem Auge zugekehrte Fläche *M* zum Farbenwandeln, das eine Mal schöner und stärker als das andere Mal; jenes als Folge der in dem ersten (obersten) lamellenartigen Individuum stattfindenden Einwirkung auf das Licht, letzteres, gemäfs der Wirkung, die das zweite, lamellenartige Individuum auf das Licht äufsert, welche nur, vermöge der dünnen Beschaffenheit und daher rührenden Durchsichtigkeit des obersten Individuums und daher minder deutlich wahrgenommen wird.

Dreizehnter Versuch. Verfährt man mit Object VII. so, wie im dritten Versuch mit Object I. geschah, d. h. dreht man, nachdem die Fläche *M* im vorhergehenden Versuch durch die (*vorwärts* oder *rückwärts*) bewirkte Drehung des Griffes *G* zum deutlichen Farbenwandeln gebracht ist, jetzt den Knopf *A* um 90°, so ist die Farbenwandlung verschwunden; setzt man aber diese Drehung um weitere 90° fort (so dafs also jetzt 180° zurückgelegt sind), so zeigt sich abermals die Farbenwandlung auf *M*, und zwar in Folge der Wirkung des zweiten lamellenartigen Individuums auf das Licht und vermöge der Durchsichtigkeit des ersten (obersten) und daher minder lebhaft. —

Vierzehnter Versuch. Ist der dreizehnte Versuch been-

digt und man dreht den Griff *G* nach der Richtung hin, welche man wählen mufs, um die Fläche *M* zum *gewöhnlichen* Zurückwerfen des Lichtes zu bringen, so wird nach 30 Grad dieser Drehung das gewöhnliche Zurückwerfen (ein schwaches Glänzen) stattfinden, jedoch keine Farbenwandlung sichtbar seyn, aber nach Fortsetzung derselben Drehung, um weitere 30 Grad, wird Farbenwandlung wieder eintreten und nun der vorige Versuch wiederholt werden können.

Man ersieht hieraus, das Exemplare, wie sie das Object VII. darbietet, zur Construction von Objecten, wie No. I. und VII., nicht angewendet werden dürfen, wenn man damit die betreffenden Beobachtungen, so wie sie oben angegeben worden sind, machen will. So würde man mit einem derartigen Exemplar im neunten Versuch, bei einer ganzen Umdrehung, viermal Farbenwandlung beobachten, statt zweimal; im zehnten Versuch würden, durch die Umdrehung des Knopfes *A*, *beide* Flächen *M* zum Farbenwandeln gebracht werden, (die eine etwas schwächer als die andere) statt dafs dort nur *eine* die Farbenwandlung wahrnehmen liefs.

Object VIII. (Fig. VIII. Taf. I.)

Spaltungsstück von farbenwandelnden Kalifeldspath aus Norwegen, so an dem Stifte befestigt, dafs die undeutliche Spaltungsfläche, welcher hier die Farbenwandlung zusteht, unter 60° gegen die Axe des Stiftes geneigt ist, während zugleich die Kante *M* auf *P* (Haüy's) fast der Axe des Stiftes parallel ist.

Funfzehnter Versuch. Stellung I. des Apparates. Die Farbenerscheinung auf μ ist während einer ganzen Umdrehung des Knopfes *A* sichtbar, ungeachtet die Fläche μ hierbei an der Oberfläche eines Kegels sich herumdreht, dessen Schnitt durch die Axe an der Spitze einen Winkel von 120° hat. Es dient dieses Object VIII., um an einem Beispiel zu zeigen, dafs die Gesetze der Farbenwandlung nicht blofs beim Labradorfeldspath gelten. In meiner Abhand-

lung über Farbenwandlung, in Kastner's Archiv für die ges. Naturl. Bd. 10. Heft. 3. S. 273. ff. ist ihre allgemeinere Gültigkeit nachgewiesen. Sehr schön zeigt sie sich unter andern beim Hypersthen, der auch unter dem Namen Paulit (labradorische Hornblende) bekannt ist; mit ihm habe ich in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchen angestellt, die den hier beschriebenen Versuchen entsprechen und im Wesentlichen dieselben Resultate gegeben haben.

Sechzehnter Versuch. Zu dem Apparat gehört ferner ein Brettchen, mit parallelen zur Ebene des Brettchens senkrechten Löchern, zur Aufnahme der Stifte der Objecte, um sie bequem aufbewahren zu können. Hält man dieses, mit den Objecten I., II., III., IV., V., und VIII. besetzte Brettchen so, dafs wenn seine Löcherfläche spiegelte, sie das Licht der Sonne in das Auge senden würde, so sieht man auf den Objecten II., III., IV., V. und VIII. gleichzeitig die Farbenwandlung, gleichviel wie die Stifte eingesteckt wurden [1]), beim Object I. aber nicht; dagegen wird I. spiegeln (schwach glänzen).

Siebzehnter Versuch. Neigt man nun das Brettchen nach der Richtung hin, nach welcher *zufällig* der Zeiger zeigt, welcher an Object I. befindlich ist, so ist, bei hinreichender solcher Neigung, die Farbenwandlung auf Object I. sichtbar, dagegen auf allen anderen Objecten nicht beobachtbar. Bei Anwendung von Kerzenlicht ist der sechzehnte Versuch wegen den divergirenden Lichtstrahlen nur unvollständig ausführbar.

Ueberhaupt ist bei allen diesen Versuchen das Sonnenlicht, oder das Licht heller Wolken dem Kerzenlicht vorzuziehen.

Achtzehnter Versuch. Wird in A das Object II. eingesteckt und in μ die Glastafel h befestigt, so dafs sie etwa 1 Zoll vom oberen Ende des Objectes entfernt und parallel T ist, und stellt man nun den Apparat in die Stellung

1) Die Objecte zeigen zufällig verschiedene Farben, der Versuch fällt daher um so mehr gut ins Auge.

III., so dafs der Sonnenstrahl senkrecht zu *T*, parallel dem Stifte des Objectes ist, mithin dieser keinen einseitigen Schatten wirft und sorgt man dafür, dafs der Mittelpunkt unseres Kreises auf *h* gleichfalls genau in der Axe des Siftes des Objectes liegt (was man daran erkennt, dafs der schwache Schatten des Kreuzes *h* auf die Mitte des Stiftes des Objectes fällt), so kann das Auge des Beobachters, innerhalb des Kegels, in dessen Seitenfläche die geraden Linien liegen, die vom Object aus durch die Punkte des Kreises in *h* gezogen werden können, jede beliebige Stelle einnehmen und wird doch den Farbenschein auf dem Object wahrnehmen, vorausgesetzt, dafs nicht der Sonnenstrahl verhindert wird, das Object zu treffen. Geht das Auge über die Gränze dieses Kegels hinaus, so wird die Erscheinung schwächer und verliert sich, wenn das Auge noch weiter seitwärts geht, schnell gänzlich. Es dient dieser Versuch dazu, eine ungefähre Vorstellung von der Gröfse des Kegels, den die farbigen Lichtstrahlen hierbei bilden zu gewähren.

Kerzenlicht ist bei dem achtzehnten Versuch gleichfalls nicht wohl anwendbar.

Nach meinen bisherigen Beobachtungen kommt Farbenwandlung nur bei Substanzen vor, die *mehrere* ziemlich deutliche Durchgänge haben, und es ist mir wahrscheinlich, dafs die Farbenwandlung daher rühre, dafs das Licht, nachdem es durch die Oberfläche des Minerals bis auf *geringe* Tiefe eingedrungen ist, in Folge *zweimaliger* oder mehrmaliger Spiegelung auf *inneren Durchgangsebenen*, (in deren Richtung die Masse, den Anfang einer Trennung, die aber noch weit von ihrer gänzlichen Vollendung entfernt ist, erlitten hat) wieder zum Austritt aus der Mineralsubstanz veranlafst wird, wobei es, beim Eintritt sowohl als beim Austritt, die gewöhnliche Brechung erleidet und meist durch dieselbe Fläche austritt, durch welche es eingetreten war, so, dafs defshalb dieser *ungewöhnlich-reflectirte* (farbige) Lichtstrahl jene oben näher angegebenen Wege durchläuft,

die von denen des *gewöhnlichen reflectirten* Lichtstrahles, der natürlich neben ihm vorkommt, ebenso auffallend verschieden sind wie, bei der doppelten Strahlenbrechung, der Weg des *ungewöhnlich gebrochenen* Lichtstrahles von dem Wege des *gewöhnlich gebrochenen* Lichtstrahles. — Mein Hauptzweck bei obigen Versuchen ist nicht sowohl der, die Erscheinung zu erklären, als vielmehr der, die Erscheinung gehörig festzustellen, welche zu erklären ist.

XI. *Ueber Brookit-Krystalle vom Ural; von N. v. Kokscharow,*

Stabskapitain des Berg-Ingenieur-Corps.

Der Brookit wurde in Rufsland am Ende des vergangenen Jahres (1848) vom Hrn. Lieutenant v. Romanowsky entdeckt, welcher kleine, durchsichtige, im goldhaltigen Sandlager der Atlianskischen Grube (unweit Miask) vorkommende Krystalle [1]) erkannte, die aber bisher von den dortigen Bewohnern für krystallisirten Rutil gehalten wurden. Hr. v. Romanowsky war so gut mir zur Bestimmung der Krystallform, 25 solcher Krystalle zu senden.

Da selbige Krystalle, ungeachtet ihrer geringen Gröfse, an einem Ende vollkommen ausgebildet waren und glänzende Flächen besafsen, so war es mir nicht schwer, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dafs dieselben wirkliche Brookit-Krystalle sind.

Der Brookit vom Uralgebirge ist interessant in mancher Hinsicht. Seinem Aeufseren nach (d. h. wenn man seine Krystallform nicht beachtet) hat er gar keine Aehnlichkeit mit dem Brookit aus Dauphinée und anderen Fundörtern; im Gegentheil, durch das säulenartige Ansehen seiner Krystalle, deren Farbe u. s. w., zeigt er eine grofse Aehn-

1) Russisches Bergjournal, 1849. No. 2. S. 273.

lichkeit mit dem Rutil aus einigen Fundörtern, wie z. B. vom St. Gotthard [1]).

Die Krystalle, welche ich von Hrn. v. Romanowsky erhielt, sind ungefähr $2\frac{1}{2}$ Millimeter lang und $1\frac{1}{2}$ Millimeter im gröfsten Durchmesser. Sie haben eine lebhafte hyazinthrothe Farbe, einen Diamantglanz und eine vollkommene Durchsichtigkeit. — Die Theilbarkeit konnte ich nicht unterscheiden. Wahrscheinlich wird man mit der Zeit Brookitkrystalle von bedeutender Gröfse im Uralgebirge auffinden, denn unter mehreren Bruchstücken Uralischer Mineralien, die ich kürzlich erhielt, fand ich eine Hälfte von einem grofsen Brookit-Krystall, von 8 Millim. Höhe, 9 Millim. im gröfsten Durchmesser, also besafs der ganze Krystall 18 Millim. im Durchmesser, und bis $3\frac{1}{2}$ Millim. Dicke. Sein Grundrifs ist Fig. 33. Taf. I. Der Fundort dieses Krystalles ist mir unbekannt, doch sein abgesonderter Zustand und seine etwas abgeriebene Oberfläche deuten darauf, dafs er sich in einem der goldhaltigen Sandlager des Uralgebirges befand. An seiner Oberfläche ist er verändert, zeigt einen metallischen Glanz und eine eisenschwarze Farbe. Wenn man ihn aber beim Lichtscheine betrachtet, so zeigt sich im Durchscheine eine hyazinthrothe Farbe. Seine Flächen g sind stark gestreift, daher auch nicht glänzend; die übrigen Flächen aber sind glänzend, obgleich auf P einige Streifen vorkommen, die der macrodiagonalen Axe parallel sind.

In den Krystallen des Uralischen Brookits erscheint das rhombische System (Ein-und-einaxiges System, Weifs, G. Rose; Orthotypes System, Mohs) in seiner vollesten

1) Ich halte es für Pflicht, hierbei Hrn. Dr. v. Rauch meinen innigsten Dank auszusprechen, da derselbe mir mehrere Exemplare aus seiner ausgezeichneten Mineraliensammlung, zur Untersuchung überliefs; namentlich einen schönen Rutil-Krystall von Brasilien und einige deutliche Krystalle vom St. Gotthard, die leicht zu messen waren. Ueberrascht durch die Aehnlichkeit des Uralischen Brookits mit den Rutil-Krystallen des letzterwähnten Fundortes, war es mir um so angenehmer, durch eigene Messungen zu der Ueberzeugung zu gelangen, dafs die Krystalle vom St. Gotthard nichts gemeinschaftliches mit unserem Uralischen Brookit haben.

Ausbildung. Der gröfste Theil der Formen, welche an den Brookit-Krystallen von Dauphinée, Snowdon u. s. w. bemerkt worden sind, finden sich auch in den Uralischen Krystallen; aufserdem aber ergänzen diese letzteren das Krystallisationssystem des Brookits noch durch mehrere andere, bisher unbekannte Formen. Nur einige wenige von diesen Krystallen sind tafelförmig, die meisten aber haben ein säulenartiges Ansehen, welches von der mehrfachen Ausbildung der verticalen rhombischen Prismen herrührt. Die Flächen des rhombischen Prisma *M*, prädominiren beinahe in allen Krystallen, weshalb es mir sehr natürlich schien, dieses Prisma als Hauptprisma, und eins der rhombischen Octaëder, dessen Flächen die des Prisma *M* in horizontalen Kanten durchschneiden, als Hauptoctaëder anzunehmen. Deshalb habe ich das rhombische Octaëder, welches in den Figuren durch *o* bezeichnet ist, und öfter als die anderen vorkommt, als Hauptform angesehen. Da die Krystallflächen sehr glänzend waren, so konnte man die Kantenwinkel ziemlich gut mit dem Reflexionsgoniometer messen. Obgleich meine Messungen mit denen des Hrn. Levy nicht vollkommen übereinstimmen, die berechneten Winkel aber mit den unmittelbar gemessenen ziemlich nahe übereinstimmen, so finde ich es nicht überflüssig die Resultate meiner Messungen hieselbst wie folgt bekannt zu machen:

M:M = 99° 50′ 0″
— 50′ 0″
— 50′ 10″
— 50′ 0″
— 50′ 0″
Mittel = 99° 50′ 2″.

M:M = 80° 10′ 0″
— 10′ 15″
— 10′ 0″
— 10′ 15″
— 10′ 0″
Mittel = 80° 10′ 6″.

e:e = 135° 37′ 5″
— 37′ 0″
— 36′ 52″
— 37′ 47″
— 36′ 20″
— 37′ 0″
— 38′ 0″
— 37′ 40″
— 37′ 10″
Mittel = 135° 37′ 12″.

e:b = 112° 11′ 36″	e:M = 134° 17′ 52″
— 11′ 0″	— 19′ 8″
— 11′ 25″	— 17′ 50″
— 10′ 56″	— 18′ 42″
— 10′ 57″	— 18′ 58″
Mittel = 112° 11′ 11″.	— 18′ 20″
	Mittel = 134° 18′ 28″.

Jede von den oben angeführten Zahlen wurde bei einer besonderen Einstellung des Krystalles am Goniometer erhalten, und stellt eine mittlere Zahl von 6 unmittelbar aufeinander folgenden Drehungen des Instrumentenkreises dar.

Als Facta habe ich für meine Berechnungen Folgendes angenommen:

$$M:M = \begin{cases} 90^\circ\, 50'\, 0'' \\ 80^\circ\, 10'\, 0'' \end{cases}$$

$$e:e = 135^\circ\, 37'\, 0''$$

Wenn man in einem rhombischen Octaëder *o*, welches als Hauptoctaëder angenommen ist, die Vertical-Axe durch *a*, die Macrodiagonal-Axe durch *b*, und die Brachydiagonal-Axe durch *c* bezeichnet, so berechnet man für dieses Octaëder:

$$a:b:c = 1:1{,}05889:0{,}89114.$$

Und alsdann erhalten die von mir in dem Uralischen Brookit beobachteten Formen folgende krystallographische Zeichen:

Rhombische Octaëder.

Nach Weiſs.	Nach Naumann.
$o = (a : b : c)$	P
$r = (2a : b : c)$	$2P$
$z = (\frac{1}{2}a : b : c)$	$\frac{1}{2}P$
$e = (a : b : 2c)$	$\breve{P}2$
$u = (a : \frac{1}{2}b : \frac{4}{7}c)$	$2\breve{P}\frac{8}{7}$
$n = (a : \frac{1}{2}b : c)$	$2\breve{P}2$
$m = (a : \frac{1}{5}b : \frac{2}{3}c)$	$5\breve{P}\frac{10}{3}$
$s = (a : b : \frac{2}{3}c)$	$\frac{3}{2}\bar{P}\frac{3}{2}$.

Einzelne Flächen oder Pinacoïde.

$P = (a : \infty b : \infty c)$ . . . . oP

$c = (\infty a : b : \infty c)$ . . . . $\infty\breve{P}\infty$

$h = (\infty a : \infty b : c)$ . . . . $\infty\bar{P}\infty$.

Horizontale rhombische Prismen oder Domen.

$d = (a : \frac{3}{4} b : \infty c)$ . . . . . $\frac{4}{3}\breve{P}\infty$

$t = (a : \frac{1}{2} b : \infty c)$ . . . . . $2\breve{P}\infty$

$y = (\frac{1}{4} a : \infty b : c)$ . . . . . $\frac{1}{4}\breve{P}\infty$

$x = (\frac{1}{2} a : \infty b : c)$ . . . . . $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$.

Verticale rhombische Prismen.

$M = (\infty a : b : c)$ . . . . . ∞P

$l = (\infty a : 2b : c)$ . . . . . $\infty\bar{P}2$

$g = (\infty a : 5\frac{3}{4} b : c)$ . . . . $\infty\bar{P}\frac{23}{4}$

$p = (\infty a : 5\frac{1}{2} b : c)$ . . . . $\infty\bar{P}\frac{11}{2}$.

Auf der Tafel I. sind die wichtigsten von den vorkommenden Combinationen abgebildet, namentlich:

Fig. 28. $\frac{1}{2}P$. P. ∞P. $\breve{P}2$. $2\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$ [1]).

Fig. 30. $\frac{1}{2}P$. P. ∞P. $\breve{P}2$. $5\breve{P}\frac{10}{3}$. $\infty\breve{P}\infty$. $\frac{3}{7}\bar{P}\frac{3}{2}$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$.

Fig. 31. $0P$. $\frac{1}{2}P$. P. $2P$. ∞P. $\breve{P}2$. $2\breve{P}2$. $2\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\bar{P}2$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$.

Fig. 32. P. ∞P. $\breve{P}2$. $\infty\bar{P}\frac{23}{4}$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$.

Fig. 29. P. ∞P. $\breve{P}2$. $2\breve{P}2$. $\infty\bar{P}\frac{23}{4}$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$.

Fig. 33. $0P$. $\frac{1}{2}P$. ∞P. $\breve{P}2$. $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}\frac{23}{4}$.

Fig. 34. $0P$. ∞P. $\breve{P}2$. $\frac{4}{3}\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$.

Fig. 35. $0P$. ∞P. $\breve{P}2$. $2\breve{P}2$. $5\breve{P}\frac{10}{3}$. $2\breve{P}\infty$. $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$.

Aufser diesen acht Combinationen kommen auch noch

1) Diese Combination kommt in den Krystallen des Uralischen Brookits öfter als die anderen vor.

solche vor, in deren Zusammensetzung die Flächen des rhombischen Octaëders *u* (welche schmale Abstumpfungen der Kanten, zwischen *n* und *r* bilden) und die Flächen des rhombischen Prisma *p* eintreten. Wenn man die gewöhnlich stark mit Streifen bedeckten Flächen des Prisma *g*, die schwach glänzenden Flächen *l* und *p*, und die matte Fläche *d* ausschliefst, so sind alle andere Flächen sehr glänzend. Selbst die Fläche *h* erscheint spiegelartig, indem dieselbe im Brookit aus anderen Fundorten immer gestreift ist.

Jeder von den 25 Krystallen, welche ich zu meiner Disposition besitze, besteht aus zwei Individuen, welche der Fläche *h* parallel mit einander verwachsen sind. Es geschieht öfters, dafs die verticalen Axen der beiden Individuen, mit einander völlig zusammenfallen, dann fallen die einspringenden Winkel fort und dann kann man das regelmäfsige Zusammenwachsen beider Individuen nur durch einzelne der macrodiagonalen Axe parallel laufende Streifen, an der Fläche *P* erkennen. Ich denke demnach, dafs man den gröfsten Theil der Uralischen Brookit-Krystalle für solche Zwillingskrystalle halten mufs, deren gemeinschaftliche Verwachsungsfläche $h = (\infty a : \infty b : c :)$ ist. Die Formen: *o*, *r*, *u*, *s*, *m*, *n*, *t*, *l*, *g* und *p* wurden, so viel mir bekannt ist, bis jetzt noch nie an den Brookit-Krystallen bemerkt.

Bezeichnet man in jeder rhombischen Pyramide:
die macrodiagonalen Polkanten mit *X*,
die brachydiagonalen Polkanten mit *Y*,
die Mittelkanten mit *Z*,
die Neigung der Kanten *X* zur Hauptaxe mit α,
die Neigung der Kanten *Y* zur Hauptaxe mit β,
die Neigung der Kanten *Z* zur macrodiagonalen Axe mit γ, so erhält man für das:

Octaëder $o = (a : b : c)$.	Octaëder $r = (2a : b : c)$.
$X = 101^\circ\ 34'\ 54''$	$X = 87^\circ\ 11'\ 52''$
$Y = 115^\circ\ 43'\ 2''$	$Y = 104^\circ\ 53'\ 56''$
$Z = 111^\circ\ 25'\ 34''$	$Z = 142^\circ\ 21'\ 2''$
$\alpha = 46^\circ\ 38'\ 18''$	$\alpha = 27^\circ\ 53'\ 55''$
$\beta = 41^\circ\ 42'\ 20''$	$\beta = 24^\circ\ 0'\ 59''$
$\gamma = 40^\circ\ 5'\ 0''$	$\gamma = 40^\circ\ 5'\ 0''$.

Octaëder z = ($\frac{1}{2}$a : b : c).
X = 126° 11′ 50″
Y = 135 14 10
Z = 72 30 28
α = 64 43 25
β = 60 42 15
γ = 40 5 0.

Octaëder e = (a : b : 2c).
X = 135° 37′ 0″
Y = 101 3 0
Z = 95 22 26
α = 46 38 18
β = 60 42 15
γ = 59 17 5.

Octaëder u = (a : $\frac{1}{2}$b : $\frac{4}{7}$c).
X = 94° 50′ 30″
Y = 98 48 6
Z = 139 41 32
α = 27 53 55
β = 26 59 10
γ = 43 53 5.

Octaëder n = (a : $\frac{1}{2}$b : c).
X = 124° 35′ 42″
Y = 77 1 30
Z = 131 3 10
α = 27 53 55
β = 41 42 20
γ = 59 17 5.

Octaëder m = (a : $\frac{1}{5}$b : $\frac{2}{3}$c).
X = 141° 32′ 56″
Y = 45 2 28
Z = 157 26 14
α = 11 57 26
β = 30 42 51
γ = 70 22 49.

Octaëder s = (a : b : $\frac{2}{3}$c).
X = 78° 30′ 26″
Y = 128 29 56
Z = 125 13 16
α = 46 38 18
β = 30 42 51
γ = 29 17 41.

Brachydoma d = (a : $\frac{3}{4}$b : ∞ c).
Y = 76° 54′ 38″
Z = 104 5 22.

Brachydoma t = (a : $\frac{1}{2}$b : ∞ c).
Y = 55° 47′ 50″
Z = 124 12 10.

Macrodoma y = ($\frac{1}{4}$a : ∞ b : c).
X = 148° 39′ 30″
Z = 31 20 30.

Macrodoma x = ($\frac{1}{2}$a : ∞ b : c).
X = 121° 24′ 30″
Z = 58 35 30.

Hauptprisma M = (∞ a : b : c).
X = 80° 10′ 0″
Y = 99° 50 0

Macroprisma l = (∞ a : 2b : c).
X = 45° 38′ 30″
Y = 134 21 30.

Macroprisma g = (∞ a : $\frac{23}{4}$ b : c) = (∞ a : 5$\frac{3}{4}$ b : c).
X = 16° 39′ 12″
Y = 163 20 48.

Macroprisma $p = (\infty a : \frac{11}{2} b : c) = \infty a : 5\frac{1}{2} b : c)$.

$X = 17^{0}\ 23'\ 58''$

$Y = 162\ \ 36\ \ 2.$

Ferner sind die wichtigsten Kantenwinkel berechnet:

Kante	Winkel
o : c	$= 122^{0}\ 8\frac{1}{2}'$
o : h	$= 129\ 12\frac{1}{2}$
o : M	$= 145\ 42\frac{3}{4}$
o : e	$= 162\ 59$
o : z	$= 160\ 32\frac{1}{2}$
o : r	$= 164\ 32\frac{1}{4}$
o : s	$= 168\ 27\frac{3}{4}$
o : x	$= 143\ 11\frac{1}{4}$
o : y	$= 135\ 29\frac{1}{2}$
o : m	$= 144\ 4\frac{1}{2}$
o : n	$= 160\ 39\frac{1}{4}$
o : P	$= 124\ 17\frac{1}{4}$
o : o	$= 101\ 35$
o : o	$= 115\ 43$
e : e	$= 135\ 37$
e : e	$= 101\ 3$
e : x	$= 140\ 31\frac{1}{2}$
e : c	$= 129\ 28\frac{1}{2}$
e : h	$= 112\ 11\frac{1}{2}$
e : M	$= 134\ 17\frac{3}{4}$
e : z	$= 162\ 54\frac{1}{2}$
e : y	$= 138\ 36\frac{1}{4}$
e : t	$= 151\ 15\frac{3}{4}$
e : P	$= 132\ 18\frac{3}{4}$
e : m	$= 147\ 29\frac{1}{2}$
e : n	$= 162\ 9\frac{3}{4}$
e : r	$= 151\ 25\frac{1}{2}$
e : s	$= 151\ 26\frac{3}{4}$
z : h	$= 116\ 54$
z : x	$= 157\ 37$
z : P	$= 143\ 44\frac{3}{4}$
z : c	$= 112\ 23$
z : M	$= 126^{0}\ 15\frac{1}{4}'$
m : n	$= 163\ 7\frac{1}{4}$
m : t	$= 155\ 13\frac{1}{4}$
m : h	$= 109\ 13\frac{1}{2}$
m : c	$= 157\ 28\frac{3}{4}$
m : P	$= 101\ 17$
m : s	$= 138\ 16\frac{1}{4}$
m : M	$= 147\ 51\frac{1}{2}$
m : m	$= 141\ 33$
n : r	$= 161\ 18$
n : P	$= 114\ 28\frac{1}{2}$
n : h	$= 117\ 42\frac{1}{4}$
n : c	$= 141\ 29\frac{1}{4}$
n : u	$= 165\ 7\frac{1}{2}$
r : h	$= 136\ 24$
r : P	$= 108\ 49\frac{1}{2}$
r : c	$= 127\ 33$
r : r	$= 104\ 54$
r : u	$= 176\ 10\frac{3}{4}$
r : M	$= 161\ 10\frac{1}{2}$
s : h	$= 140\ 44\frac{3}{4}$
s : c	$= 115\ 45$
s : P	$= 117\ 23\frac{1}{4}$
x : x	$= 121\ 24\frac{1}{2}$
x : y	$= 166\ 22\frac{1}{2}$
h : x	$= 119\ 17\frac{3}{4}$
h : y	$= 105\ 40\frac{1}{4}$
h : l	$= 157\ 10\frac{3}{4}$
h : g	$= 171\ 40\frac{1}{2}$
h : M	$= 139\ 55$
c : t	$= 152\ 6$
c : d	$= 141\ 32\frac{3}{4}$

c : M = 130° 5′		P : h = 90° 0′
c : l = 112 49¼		P : d = 128 27¼
c : g = 98 19½		M : M = { 99 50
t : r = 133 36		{ 80 10
t : n = 152 17¾		M : l = 162 44¼
t : u = 137 25¼		M : g = 148 14½
t : d = 169 26½		M : t = 124 41
P : t = 117 54		M : p = 148 37
P : x = 150 42¼		g : l = 165 30¼
P : y = 164 19¾		

Nachtrag des Verfassers.

Hr. Hermann hat im *Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand*, XLVI. S. 401, 1849. schon einige Notizen über die Krystallform des Brookits veröffentlicht. Obgleich meine Abhandlung, von der Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft in St. Petersburg als besondere *Broschüre* herausgegeben, einen Monat später als der oben erwähnte Aufsatz des Hrn. Hermann erschien, so habe ich mich dennoch viel früher als dieser Gelehrte mit der Untersuchung der Brookit-Krystalle vom Ural beschäftigt. — Ich erhielt die Krystalle im August 1848 von Hrn. v. Romanowsky mit der folgenden Zuschrift:

„Miask, den 25. Juli 1848".

„Ich bitte Sie ergebenst mir die Zeichnung eines Brookit-Krystalls (?) zu schicken; ich schicke Ihnen so ziemlich viele davon. Die Erscheinungen derselben vor dem Löthrohre und das specifische Gewicht habe ich bestimmt; überhaupt ist der Aufsatz beendigt und es bleibt mir nur noch übrig zu erfahren, ob die Krystalle zum rhombischen System gehören? Das ist alles was ich nöthig habe genau zu erfahren". —

Die Flächen der mir zugeschickten Krystalle waren sehr glänzend und überhaupt die Krystalle so vollkommen, dafs schon einige Messungen hinreichten, um dieselben für Brookit-Krystalle anzusehen, wovon ich denn auch sogleich

Hrn. v. Romanowsky benachrichtete. — Um diese Zeit befand sich Hr. Hermann in Petersburg, und ich setzte ihn, als einen Freund der Mineralogie, von der Entdeckung des Hrn. v. Romanowsky in Kenntnifs, zeigte ihm die Krystalle, den Brief des Hrn. v. Romanowsky und theilte ihm meine Meinung über die Natur der Krystalle mit. Dagegen, dafs Hr. Hermann, als er nach Moskau zurückkehrte, sich mit demselben Gegenstande zu beschäftigen anfing, mit welchem er mich in Petersburg beschäftigt antraf, kann ich freilich nichts einwenden, nur bleibt mir der Wunsch, dafs meine Mühe der Wissenschaft von Nutzen seyn möchte.

Da ich 16 kleine, ziemlich vollkommene Krystalle des Brookits aus den goldhaltigen Sandlagern von Atliansk am Ural, welche zusammen gegen 0,32 Grm. wogen, und noch einen ziemlich grofsen Krystall von unbestimmtem Fundort am Ural (Fig. 33. in meiner Abhandlung), welcher 0,72 Grm. wog, besafs, so bestimmte ich das specifische Gewicht desselben [1]) und fand es 4,16.

Hr. Frödmann, an den ich mich mit der Bitte wandte, das specifische Gewicht meiner kleinen Brookit-Krystalle zu bestimmen, erhielt: 4,22. Hr. v. Beck, dem einige Brookit-Krystalle von demselben Fundorte aus der Kaiserl. Mineralogischen Gesellschaft in St. Petersburg zur Untersuchung mitgetheilt waren, fand das specifische Gewicht desselben = 4,20. Hr v. Romanowsky giebt für einen grofsen Brookit-Krystall vom Ural das specifische Gewicht = 4,216. Hieraus folgt denn, dafs das specifische Gewicht des Brookits vom Ural gleich dem specifischen Gewichte des Brookits aus Wales ist. Wie bekannt ist das specifische Gewicht des Brookits aus Wales, nach den Untersuchungen des Hrn. Professor Heinrich Rose = 4,12 bis 4,16.

1) Diefs ist von um so gröfserem Interesse, als Hr. Hermann das specifische Gewicht des Uralischen Brookits in seiner eben citirten Abhandlung so bedeutend niedriger, nämlich zu 3,81 angegeben hatte, wonach es mit dem des Anatas gänzlich überein gekommen wäre. P.

Zweiter Nachtrag.

Die in der Mittheilung des Hrn. Kokscharow für die Flächen u, p, g angenommenen Formeln $(a : \frac{1}{2} b : \frac{4}{7} c)$, $(\infty a : 5\frac{1}{2} b : c)$ und $(\infty a : 5\frac{3}{4} b : c)$ sind zu complicirt, um wahrscheinlich zu seyn. Da Hr. Kokscharow die Güte gehabt hatte, mir einen der von ihm beschriebenen Krystalle zu schicken, und sich an diesem die Zuschärfungsflächen der stumpfen Seitenkanten des rhombischen Prisma M befanden, so bewog mich diefs sie zu messen; die Flächen waren, wie in der Abhandlung erwähnt ist, zart vertical gestreift, und ihre Winkel daher nicht mit voller Schärfe, dennoch aber annähernd zu messen. Ich fand die Neigung von M zum benachbarten $g = 148^\circ\ 15 - 22'$, von M zu dem jenseits der Querfläche h liegenden g $131^\circ\ 30'$. Geht man von dem von Hrn. Kokscharow für das rhombische Prisma $M = (\infty a : b : c)$ (b und c in demselben Sinne genommen, wie er) gefundenen Werth aus, und nimmt man für g den Ausdruck $(\infty a : 8 b : c)$ an, so bestimmen sich jene Winkel zu $148^\circ\ 22'$ und $131^\circ\ 28'$, daher wohl dieser gefundene einfache Werth der richtige seyn möchte. Der Winkel der stumpfen Seitenkante von g beträgt $163^\circ\ 6'$. Wahrscheinlich sind die Flächen p und g des Verfassers ein und dieselbe Fläche. Die Fläche u befand sich nicht an dem überschickten Krystall.

Hr. Kokscharow erwähnt, dafs an sämmtlichen Krystallen, die er untersucht habe, sich eine sichtbare Gränze befinde, die parallel mit der Querfläche von der einen scharfen Seitenfläche von M zur anderen fortlaufe. Auch bei dem mir überschickten Krystalle war diese Gränze sichtbar; man kann aber deswegen die Krystalle noch keine Zwillingskrystalle nennen, sie sind höchstens nur als zwei Individuen anzusehen, die in paralleler Richtung aneinander gewachsen sind.

Gustav Rose.

XII.

XII. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Kupferglimmers von Andreasberg; von C. Rammelsberg.*

Wo Antimon und Nickel enthaltende Schwarzkupfer verblasen werden, bildet sich bekanntlich ein ziemlich unbrauchbares Gaarkupfer, welches, von zelliger Structur und goldgelbem glimmerartigem Ansehen, bei den Harzer Hüttenleuten den Namen *Glimmerkupfer* führt. Löst man ein solches in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt neben etwas Antimonoxyd ein Körper zurück in Form goldgelber glänzender zarter Blättchen, der *Kupferglimmer*, der die ganze Masse des Kupfers durchdrungen und seine Oberfläche bekleidet hatte. Diese Substanz ist bereits im Jahre 1817 von Hausmann und Stromeyer beschrieben und untersucht worden[1]), obwohl die Analyse des Letzteren in Folge der mangelhaften Methode nicht ganz zuverlässig ist. Später beschrieb Beneke sein Vorkommen[2]), und Borchers lieferte eine vollständige chemische Analyse[3]).

Dieser letzteren zufolge wäre der Kupferglimmer eine Verbindung von Kupferoxyd, Nickeloxyd und Antimonoxyd in solchem Verhältnifs, dafs jene beiden zusammen viermal so viel Sauerstoff enthalten als das letztere, so dafs die Substanz als Verbindung $=(\dot{C}u, \dot{N}i)^{12} \dddot{S}b$ seyn würde.

Da diese Untersuchung einen Kupferglimmer von der Ockerhütte betrifft, so untersuchte ich einen solchen aus dem Glimmerkupfer von der Andreasberger Kupferhütte, insbesondere, um zu erfahren, ob seine Zusammensetzung constant die angegebene sey. Seine Abscheidung aus dem Kupfer und Trennung vom Antimonoxyd geschah ganz so, wie Borchers beschrieben hat.

1) Schweigg. Journ. Bd. 19, S. 241.
2) Diese Ann. Bd. 41, S. 333.
3) Ebend. S. 335.

Das spec. Gew. des Kupferglimmers fand sich = 5,783.

2,72 Grm. wurden in Wasserstoffgas geglüht; sie verloren 0,498 und hinterliefsen eine gesinterte röthlich graue Metalllegierung. Diese löste sich leicht in Königswasser auf. Schwefelwasserstoffgas schlug ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefelkupfer nieder, welches durch Ammoniumsulfhydrat getrennt wurde. Aus dem Filtrat wurde das Nickel durch kohlensaures Natron gefällt.

Für 100 Theile wurden hierdurch folgende Werthe erhalten, genau übereinstimmend mit den Versuchen von Borchers:

		Borchers:
Sauerstoff	18,31	18,67
Kupfer	34,63	35,16
Nickel	23,00	23,97
Antimon	22,40	21,06
	98,34.	98,86.

oder:

Kupferoxyd	43,38	44,28
Nickeloxyd	29,23	30,61
Antimonoxyd	26,57	25,11
	99,18.	100.

Die genaue Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Substanz von verschiedenen Localitäten beweist, dafs sie eine bestimmte Verbindung ist, der Formel $\dot{R}^{12}\dddot{S}b$ gemäfs, während der Sauerstoffgehalt und das anderweitige Verhalten darthun, dafs sie die Metalle nicht in Form anderer Oxydationsstufen enthält.

XIII. *Beobachtungen über den Stickstoffbor; von F. Wöhler.*

(Mitgetheilt aus den Göttinger Nachrichten 1850 No. 7.)

Balmain hat bekanntlich vor 8 Jahren eine Verbindung von Bor mit Stickstoff entdeckt, der er, auf den Grund ihrer vermeintlichen Eigenschaft, sich gleich dem Cyan mit Metallen verbinden zu können, einen analogen Namen, den Namen *Aethogen*, gab [1]). Später erkannte er, dafs alle von ihm als Aethonide beschriebenen Körper eine und dieselbe Substanz seyen, nämlich Stickstoffbor, ohne einen wesentlichen Gehalt an Metall [2]). Er erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium oder mit Cyanzink oder mit Quecksilbercyanid und Schwefel. Ich fand nachher, dafs man sie vortheilhaft auch durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Kaliumeisencyanür erhalten kann [3]).

Die Beobachtung, dafs sich beim Erhitzen von wolframsauren Kali mit Salmiak Stickstoffwolfram bildet [4]), veranlafste mich auf demselben Wege auch die Bildung von Stickstoffbor zu versuchen. Dieser Versuch hat der Erwartung vollkommen entsprochen: ich erhielt dadurch einen Körper, der alle Eigenschaften der Balmain vermittelst der Cyanüre dargestellten Verbindung besitzt, und der, wie ich weiter unten zeigen werde, aus B N besteht, also so zusammengesetzt ist, dafs er sich mit Wasser gerade auf in Borsäure und Ammoniak verwandeln kann.

Um auf diese Weise den Stickstoffbor darzustellen, vermischt man sehr innig 1 Theil reinen und vollkommen entwässerten Borax mit 2 Theilen getrocknetem Salmiak, füllt das Gemege in einen Tiegel von Porzellan oder am besten

1) Journal für pract. Chemie Bd. 27, S. 422 und Bd. 30, S. 14.

2) A. a. O Bd. 32, S. 494.

3) Berzelius Lehrbuch III. 113.

4) Nachrichten 1850 No. 3, S. 33. (Der Aufsatz wrd im Heft IV erscheinen).

von Platin und erhitzt es darin, bedeckt, bis zum Glühen. Ein gewöhnlicher Thontiegel ist weniger geeignet dazu, weil das Product in Folge der Bildung von Eisenchlorid, sehr eisenhaltig werden kann. Bei kleineren Mengen kann man sich auch eines Glasgefäfses bedienen. Man erhält eine weifse, ungeschmolzene, poröse Masse, die man fein zerreibt und mit einer gröfseren Menge Wassers, dem man etwas Salzsäure zusgesetzt hat, längere Zeit bis zum Sieden erhitzt [1]). Der Stickstoffbor scheidet sich dann als ein weifses Pulver ab, welches man abfiltrirt, mit heifsem Wasser vollkommen auswäscht und trocknet.

Hatte man ihn in einem Thontiegel oder mit nicht gereinigtem, nicht umkrystallisirten Borax bereitet, so ist es nothwendig ihn zur Entfernung von fremden Einmengungen noch mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, und selbst hierdurch gelingt es nur unsicher, ihn rein zu erhalten.

So dargestellt bildet der Stickstoffbor ein vollkommen weifses, leichtes Pulver, welches selbst bei 500facher Vergröfserung als eine ganz amorphe, körnige, milchweise Masse erscheint. Auf der Haut läfst er sich talkartig einreiben und ertheilt ihr eine grofse Glätte. Er besitzt alle die von Balmain angegebenen charakteristischen Eigenshaften, er leuchtet in der Kante einer Flamme mit glänzendem, grünlich weifsem Licht, er entwickelt, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak, und erleidet keine Veränderung weder durch concentrirte Säuren, noch concentrirter Alkalien, noch durch Glühen in Wasserstoffgas oder Chlorgas. In einem Strom von Wasserdampf wird er schon bei mäfsiger Glühhitze vollständig in Ammoniak und Borsäure verwandelt, wobei sich letztere mit den Wasserdämpfen grofsentheils verflüchtigt, so dafs man bei deren Condensation eine Auflösung von borsaurem Ammoniak erhält.

1) Wendet man zuerst reines Wasser an und läfst die abfiltrirte Lösung langsam verdunsten, so schiefst Kochsalz in sehr scharfen klaren Octaëdern an. Beim Erhitzen werden sie milchweifs, ohne ihre Form und ihren Glanz zu verlieren. Aus ihrer Lösung in Wasser erhält man wieder Würfel.

Ich habe aufserdem noch folgende Beobachtungen darüber gemacht.

In einem Porzellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Thontiegel stand, einer einstündigen Nickelschmelzhitze ausgesetzt, blieb der Stickstoffbor ganz unverändert; er erlitt weder eine Schmelzung noch verlor er Stickstoff.

In der durch Sauerstoffgas geblasenen Alkoholflamme verbrennt er rasch mit schwacher, grünlich weifser Flamme und unter Bildung von Borsäuredampf. Dagegen ist er nicht zum Brennen zu bringen, wenn man ihn in einem kleinen Porzellantiegel zum vollen Glühen erhitzt und Sauerstoffgas darauf leitet. Auch leuchtet er dann nicht, wie denn überhaupt seine merkwürdige Eigenschaft, glänzender als irgend ein anderer Körper mit einem grünlich weifsen Licht zu phosphoresciren, nur in Berührung mit einer Flamme zum Vorschein kommt, was indessen stets mit einer, wenn auch nur äufserst langsamen Oxydation verbunden ist. Ganz besonders lebhaft schien mir der in Chlorgas geglühte zu leuchten, während dagegen fremde Einmengungen das Leuchten völlig zu verhindern scheinen.

Ganz ausgezeichnet ist ferner die Eigenschaft des Stickstoffbors, beim Glühen mit leicht reducirbaren Metalloxyden, unter Reduction derselben, jedoch ohne Feuererscheinung, Stickoxydgas oder salpetrige Säure zu bilden. Erhitzt man ihn in einem Glasrohr mit Bleioxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, so erfüllt sich das Rohr mit starkem rothem Dampf.

In einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser bis zu 200° erhitzt, bildet er Ammoniak und Borsäure; die Verwandlung bei dieser Temperatur geht aber nur sehr langsam vor sich. Läfst man die Wirkung viele Stunden lang dauern, so findet man das Glas, wenn die Röhre nicht explodirt ist, bis tief in seine Masse angegriffen und in eine weifse, opalartige Substanz verwandelt. Das Wasser enthält dann Kali, Kieselsäure Borsäure und freies Ammoniak.

Wiewohl bei einer nur kurz dauernden Wirkung selbst heifse concentrirte Schwefelsäure auf den Stickstoffbor ohne

Wirkung ist, so wird er doch davon, wiewohl nur sehr langsam, in Ammoniak und Borsäure verwandelt, wenn man ihn bis zum Verdampfen der Säure lange Zeit erhitzt. Noch leichter geschieht diefs durch die Digestion mit rauchender Flufssäure unter Bildung von viel Fluorborammonium.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt der Stickstoffbor beim Glühen mit wasserfreiem kohlensaurem Kali. Er verwandelt sich damit gerade auf in borsaures und in *cyansaures Kali*; er zersetzt also die Kohlensäure und reducirt daraus den Kohlenstoff, der sich mit dem Stickstoff zu Cyan vereinigt, — gewifs eine unerwartete Bildungsweise von Cyan, die indessen mit der von Berzelius gemachten Beobachtung, dafs freier Bor, mit kohlensaurem Kali erhitzt, auf Kosten der Kohlensäure verbrennt und daraus Kohle reducirt, im vollkommenen Einklang steht. 1 Atom Stickstoffbor und 2 At. kohlensaures Kali ($B\text{Ɲ}+2KO.CO^2$) enthalten dieselben Elemente in derselben Menge wie 1 At. borsaures und 1 At. cyansaures Kali ($KO.BO^3+KO.C^2\text{Ɲ}O$). Diese wechselseitige Zersetzung geht mit grofser Leichtigkeit, schon bei schwacher Glühhitze im Platintiegel über der grofsen Spirituslampe, vor sich. Ein Gemenge von Stickstoffbor und trockuem kohlensaurem Kali in dem obigen Aequivalentverhältnifs (nämlich $=3:17$) erhitzt, schmilzt bei der Temperatur, bei der kohlensaures Kali für sich nicht schmelzen würde, leicht und ruhig zu einem Liquidum, welches beim Erkalten zu einer sehr krystallinischen, weifsen Masse erstarrt. Sie besteht nun fast aus gleichen Gewichtstheilen borsaurem und cyansaurem Kali und wird von Wasser klar aufgelöst. Ich habe daraus schön krystallisirten, reinen Harnstoff, und aus diesem krystallisirten Cyanürsäure dargestellt. Wendet man den Stickstoffbor im Ueberschufs an, so bildet sich zugleich viel Cyankalium, aus dem ich Berlinerblau und Blausäure darstellen konnte. — Stickstoffbor, in einem Porzellanrohr in freiem Kohlensäuregas bis zum starken Glühen erhitzt, zersezt dasselbe nicht.

Was die directen Beweise für die Zusammensetzung des Stickstoffbors betrifft, so führten anfangs die unter einander sehr abweichenden Analysen, angestellt mit Substanz von ungleicher Bereitung, nur zu dem Resultat, dafs dieser Körper, wenn er nicht mit aller Sorgfalt bereitet wurde, von sehr ungleicher Zusammensetzung, dafs heifst in hartnäckiger Verbindung mit fremden Beimischungen, wie es scheint hauptsächlich Borsäure, erhalten wird. Ich lasse diese Versuche unangeführt, da sie weiter keinen Werth haben, und will nur die angeben, die mit Substanz von sorgfältiger, jedoch ungleicher Bereitung gemacht wurden und dabei unter einander nahe übereinstimmende Resultate gaben.

Bei der Leichtigkeit, womit der Stickstoffbor mit Hydraten Ammoniak bildet, hatte die Bestimmung des Stickstoffgehalts keine Schwierigkeit. Sie geschah, wie bei einer organischen Substanz, durch Glühen mit Natronkalkhydrat, welches, um es etwas schmelzbarer zu machen, etwas mehr Natronhydrat als gewöhnlich enthielt. Vier Analysen mit Substanz von ungleicher Bereitung, sämmtlich von Hrn. Dr. Städeler gemacht, gaben 48,13, 49,63, 50,77 und 51,36 Proc. Stickstoff.

Der zu der letzten Analyse angewandte Stickstoffbor, welcher 51,36 Proc. Stickstoff gegeben hatte, war mit Flufssäure behandelt. 0,289 Grm. hatten 2,363 Grm. Platinsalmiak gegeben.

Für die directe Bestimmung des Borgehaltes blieb nur ein Weg, nämlich die Oxydation durch Erhitzen mit einem genau bestimmten Gewicht von salpetersaurem Bleioxyd. Was der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches zurückbleiben mufste, konnte nur Borsäure seyn. Diese Methode, von der sich wohl auch noch in manchen anderen Fällen Anwendung wird machen lassen, ist sehr leicht und rasch ausführbar und giebt, wie ich denke, sichere Resultate. Das Salz dazu mufs natürlicher Weise vollkommen rein und sehr fein gerieben seyn. Da es schon in mäfsiger Hitze leicht zersetzt wird, so mufs

man es mit Vorsicht trocknen. Die Schmelzung kann in einem Platintiegel geschehen, sobald man einen grofsen Ueberschufs von Salz anwendet. Nimmt man zu wenig, so wird Blei reducirt und legirt sich mit dem Platin. Die Vermischung der zu oxydirenden Substanz mit dem Salz geschieht in dem Tiegel vermittelst eines dicken polirten Platindrahtes; sie mufs sehr sorgfältig seyn. Da sich die Masse ziemlich stark aufbläht, so hat man anfangs mit Vorsicht zu erhitzen. Zuletzt erhitzt man einige Augenblicke zum Glühen, bis die Masse ruhig fliefst.

0,180 Grm. von dem mit Flufssäure behandelten Stickstoffbor, bei 150° getrocknet, zusammengeschmolzen mit 6,068 Grm. salpetersaurem Bleioxyd, gaben 4,334 geschmolznen Rückstand. Davon abgezogen die in dem Salz enthaltene Bleioxydmenge = 4,088, bleiben 0,246 für entstandene Borsäure, enthaltend 0,0768 Bor oder 42,66 Procent im Stickstoffbor. Ein zweiter Versuch gab 42,23.

Fünf andere Versuche mit Stickstoffbor von dreierlei Bereitung gaben 41,93 — 41,61 — 40,88 — 40,87 — 40,38 Proc. Bor.

Nimmt man die für Stickstoff und Bor gefundenen höchsten Zahlen als die richtigsten an, so erhält man für 100 Theile:

Bor	42,66
Stickstoff	51,36
Verlust	5,98.

Dieser Verlust kann nur Sauerstoff, und dieser wohl nur in Form von Borsäure in der Verbindung enthalten seyn, da letztere wie besondere Versuche gezeigt haben, weder Chlor noch Natrium enthält. Auf Aequivalente berechnet, würde die obige Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Aequiv. Borsäure mit 14 Aequiv. Stickstoffbor ($BO^3 + 14BN$) entsprechen, die enthalten würde:

Bor	42,617
Stickstoff	51,124
Sauerstoff	6,259.

Eine Verbindung in einem solchen Verhältnifs ist höchst

unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es anzunehmen dafs der, in der Menge auch variirende, Borsäuregehalt in Folge der Entstehungsweise und des ganz ungeschmolzenen amorphen Zustandes des Stickstoffbors in diesem nur mechanisch und durch die gewöhnlichen Lösungsmittel unausziehbar innig eingemengt enthalten ist, in ähnlicher Weise, wie z. B. Zucker, in Vermischung mit Borsäure verkohlt, eine Kohle geben würde, aus welcher wahrscheinlich nicht der ganze Borsäuregehalt durch Behandeln mit Lösungsmitteln ausgezogen werden könnte.

Der reine, borsäurefreie Stickstoffbor, BN, der also noch nicht dargestellt worden ist, wenn sich nicht der nach Balmain's Verfahren bereitete, bis jetzt noch nicht analysirte, als solcher erweist, würde in 100 Th. enthalten:

Bor	43,76
Stickstoff	56,24.

XIV. *Ferneres über die Elektricitäts-Entwicklung bei Ablöschung erhitzter Metalle in Flüssigkeiten; von F. C. Henrici.*

Bei weiterer Verfolgung meiner Versuche über die galvanische Wirkung der Ablöschung eines erhitzten Platindrahts in verschiedenen Flüssigkeiten [1]) bin ich zur Wahrnehmung einer Reihe von Erscheinungen gelangt, welche sehr sprechend zeigen, wie gering die Verschiedenheit in den Berührungsverhältnissen heterogenen Körper zu seyn braucht, um zu einer galvanischen Wirkung Veranlassung zu geben. Es ist die Bewegung siedender Flüssigkeiten, deren Wirkung auf einen von ihr getroffenen Platindraht ich auf folgende Weise näher untersucht habe.

1) Siehe S. 170 dieses Bandes.

Eine $1\frac{1}{2}$ Centimeter weite Glasröhre *A* (Fig. 12. Taf. III.) war mit zwei Armen *a* und *b* versehen, in deren jedem ein Platindraht von etwa 1 Millim. Dicke vermittelst kleiner Korkstücke so eingefügt wurde, dafs er beliebig in die weitere Röhre eingeschoben und aus derselben zurückgezogen werden konnte. Auf den unteren Theil der Röhre wurde eine aus einem Streifen dünnen Messingblechs verfertigte gut auschliefsende Hülse *o* mit auslaufendem Arm geschoben, welcher letzterer durch eine Weingeistflamme leicht so stark erhitzt werden konnte, dafs die in der Röhre befindliche und etwa bis *c* hinaufreichende Flüssigkeit zum Sieden kam, welches jedoch bei einigen Flüssigkeiten nicht ohne Schwierigkeit und mit Aufstofsen erfolgte. Wenn nun während des Siedens der Flüssigkeit der eine Platindraht in die Röhre eingeschoben, der andere daraus zurückgezogen war (wie es in der Figur dargestellt ist), so gab bei Schliefsung der das Galvanometer enthaltenden Bogens die Bewegung der Nadel in allen Fällen das Daseyn eines galvanischen Stromes zu erkennen, und zwar zeigte sich der von der Bewegung der siedenden Flüssigkeit getroffene Draht bei einigen Flüssigkeiten negativ, bei anderen positiv. Ich stelle die Ergebnisse meiner Versuche hier zusammen, wobei ich die Platindrähte mit *a* und *b* bezeichne und die Ausweichungen der Galvanometernadel so hinter- und untereinander schreibe, wie sie bei wiederholten Wechselungen der Drähte beobachtet wurden.

Siedende Flüssigkeiten.	El. des eingeschobenen Drahts.	Eingeschoben.	Ausweichungen der Galvanometernadel.
Schneewasser	negativ	*a*	3^0 1^0 $2\frac{1}{2}{}^0$ $3\frac{1}{2}{}^0$
		b	5^0 5^0 5^0 4^0
Salpeterlösung	do.	*a*	7^0 $4\frac{1}{2}{}^0$ $4\frac{1}{2}{}^0$ 5^0 5^0
		b	4^0 $5\frac{1}{2}{}^0$ 6^0 5^0 6^0
Kochsalzlösung	do.	*a*	3^0 3^0 5^0 9^0 7^0
		b	10^0 10^0 $8\frac{1}{2}{}^0$ 5^0 6^0

Siedende Flüssigkeiten.	El. des eingeschobenen Drahts.	Eingeschoben.	Ausweichungen der Galvanometernadel.
Aetzkalilösung	do.	*a*	8° 9° 10° 9° 8°
		b	4° 5° 6° 7° 7°
Salpeters. Wasser	do.	*a*	4° 3° 2°
		b	3° 4° 3½°
Blutlaugensalz	do.	*a*	90°+ 90°+ 90°+
		b	90°+ 90°+ 90°+
Schwefelsaures Eisenoxyd	positiv	*a*	30° 30° 46° 46°
		b	45° 38° 32° 40°
Kupferchlorid	do.	*a*	17° 7°
		b	10° 12°
Kohlens. Natron	negativ	*a*	5° 4½° 5°
		b	8° 9½° 6½°.

Die letzte Flüssigkeit, das kohlensaure Natron, war nicht wirklich im Sieden, sondern nur nahe daran, und zeigte dennoch dieselbe Wirkung; dasselbe thaten kurz vor und nach dem Sieden auch einige der anderen Flüssigkeiten [1]). Dagegen brachte ein bloſser feiner Luftstrom, welchen ich zur Vergleichung durch gesäuertes Wasser hindurchstreichen lieſs, so daſs der eine Platindraht davon ge-

1) Ein Versuch mit gewöhnlichem Brennspiritus gab kein Resultat, weil es nicht gelingen wollte, denselben zum Sieden zu bringen, indem bei fortgesetzter Erwärmung die ganze Masse plötzlich mit einem Stoſs aus der Röhre geschleudert wurde. Hier haben wir also dieselbe Erscheinung wie bei Donny (Ann. 67, 562), ohne daſs besondere Vorkehrungen dazu getroffen wären. Ich glaube, daſs sie neben der Wirkung der Adhäsion lediglich eine Folge der stattgehabten sehr gleichmäſsigen Erwärmung der Flüssigkeit gewesen ist und daſs eine geringe örtliche Ungleichmäſsigkeit hierin, so wie *jede* Ursache, welche die Cohäsion siedwarmer Flüssigkeiten an irgend einem Punkte zu stören vermag (was sehr häufig, aber keineswegs immer, durch die Entwickelung von Luftbläschen geschieht) (vergl. Marcet in Ann. 57, 218), das Sieden derselben veranlaſst, dessen Temperatur vom Luftdruck abhängt, wovon die Cohäsion der Flüssigkeiten unabhängig zu seyn scheint.

troffen wurde, nicht die geringste galvanische Wirkung hervor.

Die angeführten Versuchsergebnisse schliefsen sich, wie zu ersehen, den bei meinen Ablöschungsversuchen erhaltenen im Allgemeinen sehr an. Als die Ursache der beobachteten elektrischen Ströme kann, da unter den vorhandenen Umständen an thermoelektrische Wirkungen nicht zu denken ist, ohne Zweifel nur die schwache *Reibung* angesehen werden, welche der eingeschobene Platindraht von der erhitzten und dadurch in eine innere Bewegung versetzten Flüssigkeit erlitten hat, so dafs diese und die Ablöschungswirkungen allem Anschein nach in eine Kategorie gehören.

Dasselbe scheint auch mit dem elektrischen Strome der Fall zu seyn, welchen man beobachtet, wenn man die messingene Fassung einer brennenden Weingeistlampe einerseits, und einen in die Flamme eingeschobenen Platindraht andrerseits mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet. Elektroskopisch ist die an einem solchen Drahte auftretende *negative* Elektricität bereits vor langer Zeit von Pouillet und Becquerel untersucht worden (Ann. 2, 202; 11, 427 und 440). Ersterer sieht sie als eine Wirkung der Verbrennung, letzterer als eine Contactwirkung an. Pouillet's Ansicht hat Becquerel befriedigend widerlegt, aber auch seine Ansicht ist nicht die richtige. Als ich nämlich zwei gleich beschaffene Platindrähte in die Flamme so einführte, dafs der eine sie mit seinem Ende nur berührte, während der andere ganz in sie eingeschoben war, beobachtete ich, sobald die Drähte mit dem Galvanometer verbunden worden, ganz dasselbe wie vorhin, einen elektrischen Strom, welcher von dem von der Flamme umgebenen Drahte in diese überging. Ferner gab sich ein Strom zu erkennen, als zwei ungleich dicke Platindrähte, ein dickerer und ein sehr feiner, beide gleich tief neben einander in die Flamme geschoben und mit dem Galvanometer verbunden wurden und zwar nahm der dickere Draht wieder negative Elektricität an; der Strom ging von die-

sem zur Flamme über. In beiden Fällen war der die Richtung des Stroms entscheidende Draht rothglühend, der andere aber im ersten Falle gar nicht, im zweiten weifs glühend, so dafs als wirksamer Unterschied bei den Drähten nur die Gröfse der von der Flamme bestrichenen Oberfläche, mithin als Ursache der Elektricitätsentwickelung nur die stattfindende *Reibung* zwischen Flamme und Metall angesehen werden kann.

Ich habe versucht, die elektrische Kraft dieser Combination zu schätzen und gefunden, dafs sie ungefähr $\frac{5}{7}$ von der einer Daniell'schen Kette betragen dürfte. Ohne Zweifel würde dieselbe sich durch zweckmäfsige Einrichtungen noch steigern, aber schwerlich nutzbar machen lassen, weil der Widerstand so übermäfsig grofs ist, dafs in meinem Versuche die Ausweichung der Galvanometernadel wenig über 1° hinausging. Doch habe ich zwei in Jodkaliumlösung tauchende Platindrähte durch die Wirkung eines Platinstreifens und eines feinen Platindrahts, welche sich nebeneinander in einer Weingeistflamme befanden, deutlich polarisirt gefunden, wodurch die chemische Wirkung der fraglichen Ströme erwiesen ist. In den Versuchen von Andrews (Ann. 43, 315. 316) scheint die Wirkung merklich gröfser gewesen zu seyn.

Wenn ich mich nicht sehr täusche, so liegt in der so eben erörterten Elektricitätsentwickelung der Schlüssel zur Erklärung der früher vielbesprochenen sogenannten unipolaren Leitung der Flammen. Neue Versuche würden hierüber Aufklärung geben, wobei denn zu berücksichtigen seyn würde, dafs die Flamme die Elektricität nicht nur leitet, sondern auch in der Luft zerstreut und durch Reibung an Metallen diese negativ elektrisch macht, selbst aber positiv elektrisch wird. Dafs eine wirklich unipolare Leitung nicht stattfinden könne, kann wohl gegenwärtig nicht mehr in Frage gestellt werden.

Harste, d. 25. Febr. 1850.

XV. *Ueber die Veränderung des Magnetismus der Erde in der jährlichen Periode;* *von Hrn.* Sabine.

(Aus einem Briefe an Prof. Dove vom 19. März 1850.)

Ich habe Ihnen eine wichtige Thatsache im Gebiete des Erdmagnetismus mitzutheilen. Sie bezieht sich auf die jährliche Veränderung der Neigung und ganzen Kraft in Toronto und Hobarton, welche Stationen, wie Sie wissen, auf der Erde nahe einander gegenüber liegen. An beiden ist die ganze Kraft gröfser vom October bis Februar incl. als vom April bis August incl., und die Neigungsnadel steht an beiden Stationen senkrechter von October bis Februar und mehr horizontal vom April bis zum August.

Hängt diese Erscheinung zusammen mit der von Ihnen gefundenen jährlichen periodischen Veränderung der Temperatur des ganzen Erdkörpers, welche Temperatur am höchsten ist vom April bis zum August? Oder ist sie eine directe magnetische Folge der vom October bis zum Februar hin gröfseren Sonnennähe, wenn man nämlich die Sonne als inducirende Ursache des Erdmagnetismus ansieht? Oder ist sie die Folge der vom October bis Februar gröfseren Geschwindigkeit der Bewegung der Erde in ihrer Bahn in Gegenwart elektrischer den Weltraum durchfliefsender Ströme? —

XVI. *Ueber Meteoreisenanalysen;* *von Hrn.* Reichenbach.

Es geschieht öfters, und erst jüngst im letzten Novemberhefte dieser Annalen S. 406 ist es vorgekommen, dafs Analysen von Meteoriten mitgetheilt werden, die über Feilspäne,

Sägspäne oder Bohrspäne, besonders von Eisenmassen, gemacht worden sind. Diese Scheidarbeiten können mit dem gröfsten Fleifse und allen Geschicklichkeiten vollzogen worden seyn, dennoch können sie weder nach ihrem qualitativen noch quantitativen Ergebnisse als richtig zugelassen werden. Jedermann weifs, wie schnell Feilen, Sägen und Bohrer sich abnutzen, wenn man sie in Eisen gehen läfst, und wie oft man sie während des Gebrauches wieder frisch schärfen mufs. Dieses Abnutzen ist aber nichts anderes, als dafs die zugeschärften Kanten sich abreiben und wohl häufig auch abbrechen und Scharten hinterlassen. Das Abgeriebene und Ausgebrochene aber wird alles unter die Späne gemengt und geht mit ihnen den Weg der Annalyse. Diese wird also gerade um so viel verunreinigt und falsch, als Stahl von den Schneidewerkzeugen ins Gemenge kam, und diefs ist niemals unbedeutend. Beispielsweise findet sich in der oben berührten Analyse, welche über Bohrspäne vom Meteoreisen von Zacatecas gemacht wurde, 0,49 Kohle. Ich bin zufällig in meiner Meteoritensammlung der Besitzer desselben Stückes Eisenmasse, von welchem ohne Zweifel jene Späne herrühren und sehe aus den vielen Bohrlöchern, mit wie breiten Bohrern und mit welch grofser Mühe, das Theilstück von der Hauptmasse abgeschroten worden ist; tagelang mufs daran gearbeitet worden seyn, um es los zu bekommen. Unmöglich kann bei der Trennung ein wissenschaftlich gebildeter Mensch beständig gegenwärtig geblieben seyn, um die Reinhaltung der Bohrspäne von andern Zufälligkeiten zu überwachen. Wie aber ein mexikanischer Schlossergeselle bei solcher Arbeit zu Werke gegangen seyn mag, kann man sich unschwer vorstellen. Es ist gar nicht denkbar, dafs nicht dabei zufällige Spänchen von allerlei Umgebungen, vielleicht selbst kleine Brösel von Brod, oder anderer Nahrung, welche solche Menschen während langer Arbeit zu sich nehmen, sich beigemengt haben sollten. Das halbe Procent Kohlenstoff, dafs sich darin herausstellte, ist daher nicht nur sehr verdächtig, sondern geradezu unwahrscheinlich, und mufs theilweise oder

ganz von abgeriebenem und abgesprungenem Stahle der Trennungswerkzeuge und von anderen Zufälligkeiten herrühren, deren Abhaltung unter den gegebenen Umständen unmöglich war. Was nun von diesem Beispiele gilt, findet Anwendung auf jede andere Analyse, die über Feil-, Säg- oder Bohrspäne vorgenommen wurde. Keine einzige kann auf wissenschaftliche Genauigkeit Anspruch machen. Es ist schade um die darüber verlorne Mühe, denn ein unreines Ergebnifs ist oftmals schlimmer als gar keines. Ich kann nicht umhin, diese Warnung auszusprechen, da sich immer von Zeit zu Zeit solche Analysen über unreines Material wiederholen, die dann in der Wissenschaft registrirt werden, der sie nicht dienen, sondern die sie irreleiten.

Schlofs Reisenberg bei Wien, d. 27. März 1850.

XVII. *Notizen.*

Silber, Blei und Kupfer im Meerwasser. Die bekannte Löslichkeit des Chlorsilbers im Chlornatrium hat die HH. Malaguti, Durocher und Sarzeaud veranlafst, das Meerwasser auf Silber zu prüfen und zwar mit Erfolg. Nicht allein in Wasser aus dem Kanal bei St. Malo fanden sie Spuren davon, sondern auch (gar reichlicher) in der Asche von Fucusarten (in F. serratus 0,00001, F. ceramoïdes 0,00000001) und im gemeinen Kochsalz. Blei und Kupfer entdeckten sie im Meerwasser selbst nicht, wohl aber in der Asche von Fucusarten in geringer Menge (ersteres zu 0,000018).

Platin in den Alpen ist durch Hrn. Gueymard (*Directeur des Mines*) seit 1847 an vier verschiedenen Orten gefunden, freilich in sehr geringer Menge: zu Chapeau im Vallée du Drac, zu St. Arey, Dép. Isère (in Bournoniten, Dolomiten und zersetzten Kalksteinen), an der Montagne des Rousses in Oisans und am rechten Ufer des Bens in Savoyen. (*Compt. rend. T.* 29, 780 u. 814.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18

1850. ANNALEN *No.* 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIX.

I. *Ueber telegraphische Leitungen und Apparate; von Werner Siemens.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 18. Jan. 1850 mitgetheilt).

Die Störungen und gänzlichen Unterbrechungen des Dienstes, die bei den elektrischen Telegraphen, namentlich auf längeren Linien, bisher so häufig eintraten, finden gröfstentheils ihren Grund in Schwankungen der Stärke und Dauer der die telegraphischen Apparate in Bewegung setzenden elektrischen Ströme, die durch die langen, störenden Einflüssen aller Art Preis gegebenen, Leitungsdrähte veranlafst werden. Es boten sich zwei Wege um diese Störungen zu beseitigen und der elektrischen Thelegraphie dadurch den Grad von Sicherheit, Schnelligkeit und steter Schlagfertigkeit zu geben, deren sie bedarf, wenn sie die allgemeine Verbreitung und Anwendung gewinnen und die Dienste leisten soll, welche man bisher vergeblich von ihr erwartete. Der erste Weg besteht darin, die Leitung zu vervollkommnen und sie den störenden Einflüssen aller Art, denen sie ausgesetzt ist, möglichst zu entziehen; der zweite dagegen darin, den telegraphischen Apparaten eine derartige Einrichtung zu geben, dafs sie einen möglichst grofsen Grad von Ungleichmäfsigkeit der sie bewegenden Ströme ertragen können, ohne dadurch in Unordnung zu kommen.

Gegenstand dieses ersten Aufsatzes ist der erste, die Leitungen betreffende, Theil der Aufgabe.

Ich werde zuerst versuchen die Gründe der Störungen, welche man bei den, mit alleiniger Ausnahme der neueren preufsischen, Telegraphenanlagen, bisher ausschliefslich an-

gewendeten überirdischen Leitungen so häufig zu beobachten Gelegenheit hat, in kurzer Uebersicht zusammen zu stellen und zugleich die Mittel aufführen, die neuerdings mit einigem Erfolg zu ihrer Beseitigung in Anwendung gekommen sind.

Die unvollkommene Isolation der Leitungsdrähte war bis auf neuere Zeit ein hauptsächliches Hindernifs einer sicheren und directen telegraphischen Verbindung der Endpunkte langer Linien. Bei feuchter Witterung bilden die den Draht tragenden Pfosten eine leitende Verbindung desselben mit dem Erdboden. Bilden mithin Draht und Erde den Schliefsungskreis einer Säule, so tritt jeder feuchte Pfosten als Nebenschliefsung derselben auf, und bewirkt eine Verstärkung des Stromes in dem der Säule näher liegenden und eine Schwächung desselben in dem entfernteren Theile des Leitungsdrahts. Die hierdurch bewirkte, bei schlecht isolirten Leitungen schon bei wenig Meilen langen Linien oft sehr beträchtliche, Ungleichheit der Stromstärke an den beiden Enden des Leitungsdrahtes und in den dort eingeschalteten Spiralen der Elektromagnete, würde wenig schädlich seyn, wenn sie constant bliebe. Da sie aber durchaus abhängig von der Witterung an den verschiedenen Punkten der Leitung, mithin stets veränderlich ist, so veranlafst sie stete Störungen der Angaben und des regelmäfsigen Ganges der telegraphischen Apparate. Bei rotirenden Telegraphen sucht man diese veränderliche Ungleichheit der Stromstärke in den Spiraldrähten der correspondirenden Apparate durch Vertheilung der wirkenden Säule zu vermindern. Wenn dieser Zweck hierdurch auch theilweise erreicht wird, so entsteht dadurch dagegen der, für alle bisherigen Telegraphen noch gröfsere, Uebelstand, dafs die Unterbrechung der Kette an einem Ende der Leitung nicht die vollständige Unterbrechung des Stromes in dem Spiraldrahte des am anderen Ende derselben befindlichen Telegraphen zur Folge hat, da der dort befindliche Theil der Säule durch die vorhandenen Nebenschliefsungen geschlossen bleibt.

Die früher benutzten Isolationsmittel durch welche man den Draht von den feuchten Stangen zu isoliren suchte, wie Glas- oder Porcellanringe, durch welche er gezogen wurde, Umwickeln des Drahts an den Berührungsstellen mit Kautschuck etc., Anbringung eines schützenden Daches auf den Stangen, konnten nur unvollkommene Dienste leisten, da die leitende Verbindung des Drahts mit der Erde bei Regenwetter über das naſswerdende Isolationsmittel hinweg hergestellt war. Die neuerdings angewandten Trichter von Glas, Porcellan oder Steingut erfüllen dagegen den Zweck der Isolation in sehr vollkommenem Grade. Bei der von mir im Winter des v. J. ausgeführten, 42 Meilen langen überirdischen Leitung zwischen Eisenach und Frankfurt a. M. über Kassel, wurden oben geschlossene Porcellantrichter angewendet, die auf eiserne Stangen so aufgekittet wurden, daſs die Glocke nach unten gerichtet war. Die eiserne Stange wurde an das obere Ende der hölzernen Pfosten geschraubt und der Draht an der äuſeren Fläche des Trichters, durch Umwinden um den oberen dünnen Theil desselben, befestigt. Die innere Fläche des Trichters bildet hier die stets trocken bleibende isolirende Schicht zwischen dem Draht und der Stange. Die Isolation dieser Leitung war selbst bei dem ungünstigsten Wetter (feuchtem Schneefall) noch so vollständig, daſs bei dem benutzten wenig empfindlichen Galvanometer mit einfacher Nadel kein Strom wahrzunehmen war, wenn an dem einen Ende der Leitung eine Säule von 8 Daniell'schen Elementen und das Galvanometer zwischen Leitungsdraht und Erde eingeschaltet und das andere Ende des Leitungsdrahts isolirt war.

Je vollkommener aber die Isolation überirdischer Leitungen hergestellt ist, desto störender treten die Einflüsse der atmosphärischen Elektricität auf. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daſs bei unvollkommen isolirten Leitungen die dem Drahte durch die geladenen ihn umgebenden Luftschichten, oder durch die vertheilende Wirkung der sich demselben nähernden oder von ihm entfernenden

Wolken, mitgetheilten Ladungen sich durch die vorhandenen Nebenschliefsungen ausgleichen können, ohne ihren Weg durch die Spiralen der Magnete der an den Enden der telegraphischen Leitung befindlichen Intsrumente zu nehmen, dafs ferner diese Ladungs- und Entladungsströme bei unvollkommen isolirten Leitungen auch während der Unterbrechung der Kette an einem oder an beiden Enden der Leitung ihren Fortgang haben, während bei vollkommener Isolirung sich während der Unterbrechung freie Elektricität im Drahte ansammelt, welche darauf beim Schliefsen der Kette ihren Weg durch die Magnetspiralen zur Erde nimmt und hierdurch den regelmäfsigen Strom der Säule am einen Ende schwächt, am anderen dagegen verstärkt. In gebirgigen Gegenden ist namentlich die freie Elektricität der Luft eine Quelle steter Störungen.

Bei der oben erwähnten Leitung zwischen Eisenach und Kassel, welche der Eisenbahn folgend aus dem Werra- ins Fulda-Thal übergeht, deren Wasserscheide gleichzeitig die Wasserscheide für die dortige Gegend bildet, zeigt ein, ohne Batterie in die Leitung eingeschaltetes, Galvanometer fast zu jeder Zeit ziemlich heftige Ströme von veränderlicher Stärke und Richtung an, die im Sommer, während der Mittagszeit, häufig so heftig und veränderlich werden, dafs der Dienst der Linie auf mehrere Stunden dadurch unterbrochen wird. Sind beide Enden des Leitungsdrahts isolirt, so zeigt er immer eine beträchtliche Ladung freier Elektriciät Diese Ladungen werden noch bedeutend stärker, wenn an einer Stelle der Leitung Regen oder Schnee fällt. Namentlich im letzteren Falle ist die Ladung des Drahts so stark, dafs man demselben Funken von 1 bis 2 ^{mm} Länge entziehen kann, die dann in schneller Reihenfolge hinter einander überspringen und jedesmal den Anker des Elektromagnets zur Anziehung bringen. Noch intensiver sind die in den Drähten durch Gewitterwolken erzeugten Ströme. In den Sommermonaten hört in der Regel bei längeren Linien der regelmäfsige Gang der correspondirenden Apparate schon auf, wenn sich Gewitterwolken am Himmel zeigen. Auch

diese Erscheinungen sind in bergigen Gegenden viel heftiger wie in der Ebene. Besonders auffallend stark sind die bei Entladungen der Wolken auch in kurzen Leitungen sich zeigenden Ströme. Dieselben scheinen nicht durch Freiwerden der durch die Wolken im Draht durch Vertheilung angesammelten Elektricität erklärt werden zu können, da selbst dann, wann das Gewitter schon mehrere Meilen weit von der Drahtleitung entfernt ist, noch bei jedem Blitze ein sehr heftiger Strom sich zeigt. Es scheint ein Theil des durch die Entladung im Erdboden selbst hervorgerufenen Stromes seinen Weg durch den schneller leitenden Draht zu nehmen.

Bei einer längeren überirdischen Leitung vergeht fast kein Sommer, ohne dafs der Blitz in sie einschlägt, die Instrumente beschädigt und die Leitung theilweise zerstört. Bei der oben erwähnten überirdischen Leitung ist mit gutem Erfolge die Verbreitung des in den Leitungsdraht einschlagenden Blitzes dadurch verhindert, dafs von Zeit zu Zeit und namentlich in der Nähe der Endpunkte der Leitung Metallstücke, welche durch die Höhlung der Trichter vor dem Nafswerden geschützt sind, möglichst nahe einander gegenübergestellt wurden. Das eine derselben ward mit dem Leitungsdraht, das andere mit dem Erdboden leitend verbunden. Diese Anordnung bietet der elektrischen Endladung einen kürzeren Weg zur Erde von geringem Widerstande und leitet dadurch den am Draht fortlaufenden Blitz zur Erde ab. Sind die einander genäherten Metallmassen grofs und der Abstand von einander möglichst klein, so dienen sie auch zur Entladung der durch Vertheilung dem Drahte mitgetheilten schwachen Ladungen. Dadurch wird der nachtheilige Einflufs derselben auf den Gang der Apparate vermindert, doch entsteht durch die häufig in schneller Reihenfolge zwischen zwei Punkten überspringenden Funken leicht eine leitende Verbindung der beiden Metallmassen. Es ist daher rathsam bei überirdischen Linien im Freien von Zeit zu Zeit Blitzableiter in oben beschriebener Art, jedoch mit etwas *gröfserem* Abstande der

beiden Metallmassen von einander, anzubringen, um *heftige* Schläge abzuleiten, und dagegen in den Zimmern grofse Metallplatten mit möglichst geringem Abstande von einander zu placiren, um die *schwachen* Ladungen des Drahtes unschädlich zu machen. Hr. Professor Meifsner in Braunschweig, unter dessen Leitung die dortigen Telegraphen-Anlagen ausgeführt sind, hat diefs Mittel ebenfalls mit grofsem Erfolg in Anwendung gebracht und häufig beobachtet, dafs der Gang der in Gebrauch befindlichen Telegraphen ungehindert blieb, während der enge Zwischenraum zwischen den angewendeten Platten durch fortwährend übergehende Funken hell erleuchtet erschien. Wenn sich auch durch die beschriebenen Vorkehrungen der störende Einflufs der athmosphärischen Elektricität beträchtlich vermindern läfst, so läfst er sich doch nie ganz beseitigen. Namentlich werden Gewitter stets vorübergehende Unterbrechungen des Dienstes bei überirdischen Leitungen mit sich führen. Der gröfste und nicht zu beseitigende Uebelstand der überirdischen Leitungen besteht aber in der, allen äufseren zerstörenden Einflüssen völlig Preis gegebenen, Lage desselben. Bei der oft erwähnten Linie von Eisenach bis Frankfurt a. M. fand längere Zeit fast täglich eine Unterbrechung der Leitung durch Muthwillen, Diebstahl, Zufall oder durch Naturereignisse statt, und nur durch ein starkes, auf der ganzen Linie vertheiltes, Wärtercorps ist es möglich geworden eine ziemliche Regelmäfsigkeit des Dienstes durch schnelle Reparatur der vorhandenen Beschädigungen zu erhalten.

Diese Unsicherheit des Dienstes der Telegraphen mit überirdischen Leitungen rief daher schon seit längerer Zeit das allgemeine Bestreben hervor, die Drähte, mit einer isolirenden Masse bekleidet, unter dem Boden fortzuführen. Die ausgedehntesten Versuche in diesem Sinne sind bekanntlich von Jacobi (Annal. Bd. 58, S. 409.) angestellt. Derselbe versuchte zuerst den Draht durch Glasröhren, die mit Kautschuck verbunden wurden, zu isoliren; doch die Röhren zerbrachen und die Verbindung zeigte sich als un-

dicht. Ebenso schlug ein zweiter Versuch, welcher in Bekleidung des Drahtes in seiner ganzen Länge mit Kautschuck bestand, gänzlich fehl, weil die Leitung mit der Zeit die anfänglich vorhandene Isolation gröfstentheils verlor. Kautschuck ist auch schon deswegen als Isolationsmittel bei Kupferdraht nicht anwendbar, weil dasselbe bei längerer Berührung mit dem Kupfer sich zersetzt und eine leitende Verbindung mit demselben bildet. Die in Preufsen zur Anstellung von Versuchen und zu Ermittelungen über elektrische Telegraphen früher bestehende Commission wiederholte unter einigen Modificationen die Jacobi'schen Versuche, ohne ein besseres Resultat zu erzielen. In England und Amerika hat man sich häufig eiserner oder bleierner Röhren bedient, um die eingeschlossenen übersponnenen Drähte vor dem Zutritt der Feuchtigkeit zu schützen. Die grofsen Kosten dieses Verfahrens, so wie die mit der vollkommenen Dichtung dieser Röhren verbundenen Schwierigkeiten, machten es natürlich nur für ganz kurze Leitungen durch Flüsse etc. anwendbar. Es zeigte sich ferner, dafs die den Draht eng umschliefsenden Bleiröhren häufig nach Verlauf einiger Zeit mit demselben in Berührung kamen. Wahrscheinlich war die ungleiche Ausdehnung von Blei und Kupfer, bei Temperaturveränderung, die Veranlassung dieser Erscheinung.

Es schien in der That, als seyen die Schwierigkeiten, welche sich der Isolation der ganzen Oberfläche der Drähte entgegenstellten, ohne übermäfsige Kosten nicht zu lösen, als ein bisher nicht bekanntes Material, die Guttapercha, auftauchte. Ich erhielt die ersten Proben dieser Masse im Herbste 1846, während ich gerade ebenfalls mit Versuchen über unterirdische Leitungen beschäftigt war und dehnte dieselben sogleich auf dasselbe aus. Es ergab sich, dafs auch die dünnsten Blättchen der entwässerten Masse eine für den vorliegenden Zweck hinreichende Isolationsfähigkeit besafsen. Da nun ferner durch die Eigenschaft der Guttapercha, bei mäfsiger Erwärmung plastisch zu werden und an einander zu kleben, auch die Schwierigkeit der

dichten Verbindung der einzelnen Theile der Umhüllung beseitigt erschien, so gewann ich bald die Ueberzeugung, dafs diefs Material zur Lösung des vorliegenden technischen Problems geeignet sey. Ich setzte mich daher mit dem Hrn. Pruckner, Mitbesitzer der hiesigen Guttapercha- und Gummiwaaren-Fabrik von L. Fonrobert u. Pruckner, in Verbindung und stellte in Gemeinschaft mit demselben weitere Versuche an. Das günstige Resultat derselben veranlafste mich bei der schon genannten Commission die Anstellung umfassender Versuche in diesem Sinne zu beantragen. Sie ging darauf ein und beauftragte mich mit der Leitung der Arbeiten zur Ausführung einer Versuchsleitung von einer Meile Länge. Im Herbst 1847 war dieselbe vollendet. Die Isolation des Drahtes erwies sich, trotz der noch mangelhaften Methode welche zur Bekleidung desselben mit der Guttapercha angewendet war, schon so ausreichend, dafs die Verlängerung der Leitung bis auf die Länge von 2½ Meilen (von Berlin bis Gr. Beeren) beschlossen ward. Im Frühjahr 1848 war auch diese Arbeit vollendet, und die Leitung ward nun zur telegraphischen Correspondenz zwischen den genannten Orten benutzt. Die Bekleidung der Drähte geschah in der Fabrik der Hrn. Fonrobert und Pruckner. Es ward hiezu reine, durch erhitzte Walzen vollständig entwässerte, Guttapercha verwendet. Die erwärmte Masse ward durch gekehlte Walzen um den Draht geprefst. Die vorhandenen Isolationsfehler wurden mit Hülfe eines Neef'schen Inductors aufgesucht und durch Beklebung mit erwärmten Guttapercha-Bändern ausgebessert. Darauf ward die Isolation eines jeden Drahtes, von etwa 700' Länge, mittelst eines äufserst empfindlichen Galvanometers geprüft und derselbe nur dann zur weiteren Verwendung genommen, wenn das zwischen dem Draht und das ihn umgebende Wasser mit einer Säule von 8 Daniell'schen Elementen eingeschaltete Galvanometer keine Spur von Ablenkung zeigte. Zu gröfserer Sicherheit ward der Draht beim Einlegen in den 2' tiefen Graben auf dem Planum der Eisenbahn noch mit einer Mischung

von Marineleim, Steinkohlentheer und Colophonium überzogen. Die Drahtenden wurden mit Zinn zusammengelöthet und die Löthstellen durch Umkleben mit erwärmten Guttapercha-Platten ebenfalls isolirt. Der zweite Ueberzug des Drahtes schien nöthig, weil Versuche gezeigt hatten, dafs die reine Guttapercha bei längerem Liegen im Wasser an der Oberfläche eine Rückbildung in weifses Hydrat erleidet und hierdurch die Gefahr entstand, dafs die Isolation sich mit der Zeit vermindern würde. Diese Eigenschaft der Guttapercha tritt besonders bei längerem Liegen im Meerwasser hervor. Bei einer Minenanlage, die ich im Sommer 1848 im Kieler Hafen in Gemeinschaft mit Prof. Himly in Kiel ausführte, waren die mit reinem Guttapercha bekleideten Drähte, welche zur Entzündung der auf dem Grunde des Fahrwassers liegenden Pulvermassen dienen sollten, nach circa 6 Monaten mit einer dünnen Lage weifser Guttapercha bekleidet. Die weifse Farbe verschwand wieder, wenn die Drähte einige Tage der Luft ausgesetzt waren. Es wurde aus diesem Grunde und der gröfseren Härte der Masse wegen, bei sämmtlichen später angefertigten Drähten geschwefelte Guttapercha in Anwendung gebracht.

Mehrfache Untersuchungen der oben erwähnten Leitung von Berlin nach Gr. Beeren im Frühjahr und Sommer des Jahres 1848 ergaben, dafs die Isolation der Leitung in unveränderter Güte blieb und dafs auch die Guttapercha sich unverändert erhielt. In Folge dessen erklärte sich die Commission für die Anwendung dieser Leitungen zu den vom Preufsischen Staate beabsichtigen Telegraphen-Anlagen, und es ward nun ein bisheriges Mitglied derselben, der Regierungs- und Bau-Rath Nottebohm, mit der Oberleitung des Baues derselben betraut.

Die bisherigen Erfahrungen hatten gezeigt, dafs die bis dahin angewandte Methode der Bekleidung der Drähte mit Guttapercha noch sehr mangelhaft war. Die in Form zweier schmaler Rieme um den Draht gewalzte Masse klebte häufig nicht fest an einander und es bildeten sich

dadurch Kanäle, welche die Feuchtigkeit des Bodens mit der Zeit bis zum Draht gelangen liefsen. Ferner stellte sich heraus, dafs die Nähte nach einiger Zeit ihre anfängliche Festigkeit verloren und leicht von einander zu lösen waren, wodurch die dauernde Isolation der Drähte gefährdet erschien. Ich entwarf daher in Gemeinschaft mit Hrn. Halske eine Maschine, mittelst welcher die Guttapercha fortlaufend und ohne Naht durch Pressung um den Draht geformt ward. Dieselbe besteht aus einem Cylinder, welcher mit erwärmter Guttapercha gefüllt und durch ein Dampfbad vor Abkühlung geschützt wird. Durch eine starke Schraube, welche durch eine Dampfmaschine langsam gedereht wird, wird ein in dem Cylinder passender Stempel in denselben hinabgedrückt. Der offene Boden des Cylinders ist durch ein rechtwinklig ausgehöhltes Metallstück geschlossen, dessen Höhlung mit dem inneren Raume des Cylinders communicirt. Diefs Metallstück ist von neun in einer geraden Linie neben einander liegenden, senkrechten Löchern durchbohrt. Der Duchmesser dieser Löcher entspricht in der unteren Wand des Metallstücks der Dicke des zu bekleidenden Drahts und in der oberen der Dicke des bekleideten Drahts. Die mit grofser Gewalt im Cylinder zusammengedrückte plastische Masse füllt den inneren Raum des beschriebenen Metallstücks und quillt aus den in demselben vorhandenen Löchern hervor. Die Drähte treten nun durch die unteren engeren Löcher in den mit Guttapercha angefüllten Raum und kommen mit Guttapercha bekleidet aus den oberen, weitern, heraus. Sie werden darauf senkrecht so hoch hinaufgeführt, dafs die Guttapercha während des Weges hinlänglich erkalten kann, und dann auf Trommeln gewickelt. Die spätere Operation des Aufsuchens fehlerhafter Stellen und die Untersuchung der Isolation der fertigen Drahtenden sind bereits oben beschrieben. Die zweite Bekleidung des Drahtes beim Einlegen in den Graben, wie sie anfänglich zur Anwendung kam, konnte bei der geschwefelten Guttapercha fortfallen, da diese Masse die Eigenschaft, sich in Hydrat zurückzubilden, nicht besitzt.

In der That sind die seit $1\frac{1}{7}$ Jahren ohne zweiten Ueberzug im Boden liegenden Drähte noch durchaus unverändert geblieben und von frisch fabricirten Drähten nicht zu unterscheiden.

Ueberall da wo der Draht nicht mindestens 2 Fuſs tief mit Erde bedeckt liegen kann, wird er durch eiserne Röhren vor äuſserer Beschädigung geschützt. Dieſs geschieht namentlich stets beim Uebergang über Brücken, beim Einführen der Drähte in die Stationszimmer etc. Um den mit dem Einlegen des Drahts beschäftigten Arbeitern jederzeit Gelegenheit zu geben, sich die Ueberzeugung zu verschaffen, daſs der Draht bis dahin nicht beschädigt sey, wird an dem Ende, von dem die Arbeit ausgeht, ein Uhrwerk aufgestellt, welches abwechselnd die leitende Verbindung des Drahtes mit der Erde herstellt und unterbricht. Durch Einschaltung eines Galvanometers und einer galvanischen Säule zwischen Draht und Erde läſst sich dann am Arbeitsorte, aus der Ablenkung der Nadel, auf die Güte des bis dahin gelegten Drahtes schlieſsen.

Trotz aller angewendeten Vorsicht ereignet es sich indeſs häufig, daſs der Ueberzug des Drahtes auf dem Transport oder bei der Arbeit des Einlegens leichte Verletzungen bekommt. Solche in feinen Schnitten, Rissen oder abgescheuerten Stellen bestehende Beschädigungen sind, namentlich wenn die Arbeit bei trocknem Wetter ausgeführt wird, nicht gleich zu entdecken und auszubessern. Man muſs daher in der Regel nach einiger Zeit, nachdem durch starke Regengüsse der den Draht umgebende Erdboden wieder vollständig durchnäſst ist, die Leitung einer Revision unterwerfen und die vorhandenen Nebenschlieſsungen aufsuchen und ausbessern. Es kommt auch bei älteren Leitungen bisweilen, wenn auch selten, vor, daſs der Ueberzug des Drahtes durch unvorsichtig ausgeführte Erdarbeiten beschädigt oder gar die Drahtleitung selbst zerstört wird.

Das von mir zur Aufsuchung beschädigter Stellen der Leitung angewendete Verfahren ist folgendes:

Ist die leitende Verbindung des Drahtes selbst zwischen

den beiden benachbarten Telegraphenstationen nicht unterbrochen, aber der Ueberzug desselben irgendwo beschädigt, so kann die Lage der Beschädigung annähernd durch Rechnung bestimmt werden.

Als bekannt oder vorher durch Versuche ermittelt, wird vorausgesetzt:

Die Länge des Leitungsdrahtes zwischen den Stationen von denen aus die Ermittelung der Lage der Beschädigung geschehen soll. Der Widerstand der benutzten Säulen und der beiden zu den Messungen benutzten Galvanometer, deren Angaben vergleichbar seyn müssen. Der Widerstand des Drahtes, welcher die leitende Verbindung mit der entsprechenden, im Wasser oder im feuchten Boden liegenden, Metallplatte herstellt und der Widerstand der diese Platte umgebenden Flüssigkeitsschichten bis zur unendlichen Ausbreitung des Stroms.

Sämmtliche Widerstände seyen auf den Widerstand des Drahtes reducirt.

Es seyen x und y die Widerstände der Theile des Leitungsdrahts von den Endpunkten A und B bis zu der beschädigten Stelle.

m die reducirte Summe der Widerstände des bei A eingeschalteten Galvanometers, der dort eingeschalteten Säule, des Verbindungsdrahts mit der Endplatte und des oben definirten Uebergangswiderstandes des Stroms von der Platte zur Erde.

n dieselbe Summe für das Ende B der Leitung.

Ferner sey z der Widerstand des Ueberganges von der blosgelegten Stelle des Drahtes zur Erde oder der Widerstand der Nebenschliefsung.

Endlich sey s die gemessene oder berechnete Stärke des durch die unbeschädigte Leitung gehenden Stromes der bei A und B befindlichen Säulen, von denen jede die elektromotorische Kraft e hat, s' die bei A gemessene Stromstärke der dort eingeschalteten Säule, wenn die Leitung bei B unterbrochen ist, s'' dagegen die bei B gemessene

Stromstärke, wenn die Leitung bei A unterbrochen ist, so ist:

$$\frac{2e}{x+y+m+n} = s$$

$$\frac{e}{m+x+z} = s'$$

$$\frac{e}{n+y+z} = s''$$

Aus diesen 3 Gleichungen e und z eliminirt giebt

$$s \,.\, s''(x+y+m+n) - 2s' \,.\, s''(m+x)$$
$$= s \,.\, s'(x+y+m+n) - 2s' \,.\, s''(n+y)$$

woraus

$$\frac{x+m}{y+n} = \frac{2s'.s'' - s.s' + s.s''}{2s'.s'' - s.s'' + s.s'}.$$

Da die Summe $x+y$ gleich der Länge der Leitung, mithin bekannt ist, so ergiebt sich aus dieser Gleichung sofort die Lage der Beschädigung.

Es ist bei Anstellung der Messungen der Stromstärke bei A und B die Vorsicht zu beobachten, die Säulen immer so zwischen Leitungsdraht und Endplatte einzuschalten, dafs die beträchtliche Polarisation des Drahtes an der beschädigten Stelle stets in gleichem Sinne auftritt und die Ablesung erst dann vorzunehmen, wenn die Polarisation ihr Maximum erreicht und die Ablenkung der Nadel dadurch möglichst constant geworden ist.

Genauere Resultate giebt ein anderer Weg der Berechnung der Lage einer Beschädigung, bei welchem die Polarisation weit weniger störend auftritt und welche unabhängig von der Gröfse der elektromotorischen Kraft der angewandten Säulen ist.

Es sey die Bedeutung der Buchstaben x, y, m, n und z die oben angegebene. Ferner seyen s und s' die bei A und B gemessenen Stromstärken der bei A eingeschalteten Säule, während die bei B befindliche durch einen Metalldraht von gleichem Widerstande ersetzt und die leitende Verbindung mit der Endplatte hergestellt ist. Ferner seyen

σ und σ' die gleichzeitig gemessenen Stromstärken bei B und A, wenn die Säule bei B eingeschaltet und bei A durch einen gleichen Widerstand ersetzt ist, so ist, da sich in verzweigten Schliefsungsbogen die Stromstärken umgekehrt wie die Widerstände der Zweige verhalten

$$s' = \frac{z}{y+n+z} \cdot s$$

woraus

$$\frac{s}{s'} = \frac{y+n+z}{z}$$

oder

$$1) \quad \frac{s-s'}{s'} = \frac{y+n}{z}.$$

Ferner aus demselben Grunde

$$\sigma' = \frac{z}{x+m+z} \cdot \sigma$$

also auch

$$2) \quad \frac{\sigma-\sigma'}{\sigma} = \frac{x+m}{z}.$$

Die Gleichnng 2 durch die Gleichung 1 dividirt giebt

$$\frac{x+m}{y+n} = \frac{(\sigma-\sigma')s'}{(s-s')\sigma'},$$

wodurch die Lage der Beschädigung bestimmt ist.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dafs die eben entwickelten Formeln zur Bestimmung der Lage beschädigter Stellen der Leitung nur dann anwendbar sind, wenn nur eine solche Stelle zwischen den Punkten, von denen die Messung ausgeht, vorhanden ist.

Ob diefs der Fall sey oder nicht kann man leicht durch Wiederholung der Messungen bei Einschaltung eines bekannten Widerstandes an einem Ende der Leitung, erkennen, da die Rechnung in diesem Falle nur dann dieselbe Lage der Beschädigung ergeben kann, wenn nur eine Nebenschliefsung vorhanden ist. Auf dem angedeuteten Wege, nämlich durch Einschaltung bekannter Widerstände und jedesmalige Messung der gleichzeitigen Stromstärken an den beiden Enden der Drahtleitung, erhält man nun zwar die

nöthigen Data zur gleichzeitigen Bestimmung der Lage zweier oder mehrerer vorhandener Nebenschliefsungen und zur Controlle ihrer Richtigkeit, doch werden die Formeln für die practische Anwendung zu schwerfällig und ihre Angaben ungenau. Es ist daher in der Regel zweckmäfsiger, in dem Falle, wo die Controlle auf das Vorhandenseyn mehrerer Beschädigungen schliefsen läfst, entweder dieselbe Bestimmung für beliebige Abtheilungen der Leitung vorzunehmen, oder gleich auf die unten beschriebene Weise durch fortgesetzte Theilung die Beschädigungen aufzusuchen.

Hinsichtlich der mit *m* und *n* bezeichneten Constanten ist noch zu erwähnen, dafs dieselben bei der hier hauptsächlich in Betracht kommenden annähernden Bestimmung der Lage einer Beschädigung einer ausgedehnten telegraphischen Leitung, ohne grofse Beeinträchtigung der Genauigkeit derselben, ganz vernachlässigt werden können, wenn man grofse, im freien Wasser liegende, Endplatten und Säulen und Galvanometer von geringem Widerstande anwendet. Bei Endplatten, welche im feuchten Erdboden liegen, ist der Widerstand des Ueberganges der Elektricität von den Platten zum unbegränzten feuchten Leiter, als welcher die Erde auftritt, natürlich unverhältnifsmäfsig viel gröfser, doch kann man dann, wenn man an beiden Enden gleiche und unter gleichen Verhältnissen befindliche Platten hat, für jede ohne Nachtheil den halben gemessenen Erdwiderstand annehmen. Anderenfalls müfste man den Widerstand des Ueberganges für jede einzelne Platte mit Hülfe einer dritten, hinlänglich entfernt von beiden liegenden, bestimmen.

Um durch fortgesetzte Theilung der Leitung möglichst schnell die vorhandenen Beschädigungen des Ueberzuges der Drähte aufzufinden, verfahre ich folgendermafsen:

Die Enden der Leitung werden isolirt. Die mit dem Aufsuchen und Ausbessern der Beschädigungen beauftragten Arbeiter sind mit einem hinlänglich empfindlichen Galvanometer, einer transportabelen Säule und einer Metallplatte ausgerüstet. Durch Durchschneidung des Drahtes

an einer beliebigen Stelle der Leitung und Einschaltung des Galvanometers und der Säule zwischen das eine Ende desselben und die Erde, erfahren sie, in welchem Stücke der Leitung die Beschädigung zu suchen ist. Ist nur *eine* Beschädigung vorhanden und die Lage derselben durch Rechnung annähernd bestimmt, so stellen sie den ersten Versuch an der berechneten Stelle an. Sie verbinden und isoliren darauf den Draht wieder, wie früher beschrieben, stellen in einiger Entfernung von dieser Stelle einen zweiten gleichen Versuch an und fahren hiermit so lange fort bis sie den Ort der Beschädigung passirt haben. Darauf halbiren sie das zwischen den letzten beiden Versuchsstellen liegende Drahtstück und so fort bis die Lage der Beschädigung auf einige Ruthen begränzt ist. Diefs Stück des Drahtes wird dann blosgelegt und die aufgefundene Beschädigung ausgebessert. Um den Draht für diese Versuche leichter zugänglich zu machen wird derselbe bei der Anlage neuer Leitungen, genau jedem Stationssteine der Eisenbahn gegenüber, mit einem platten Steine bedeckt und dieser dann mit Erde beschüttet. Geübte Arbeiter bedürfen zur Anstellung eines solchen Versuchs nur weniger Minuten, die Wiederherstellung der beschädigten Leitung ist daher sehr schnell bewerkstelligt.

Hat die ohngefähre Leitung der Beschädigung nicht durch Rechnung ermittelt werden können, so müssen sich die Arbeiter der Eisenbahnzüge bedienen, um zu finden zwischen welchen Eisenbahnstationen die Beschädigung zu suchen ist. Häufig ist die Zeit des Anhaltens der Züge zur Anstellung eines Versuchs hinreichend und die erste Eingränzung dann schnell bewerkstelligt. Durch 10 bis 15 Versuche ist die Beschädigung dann im ungünstigsten Falle aufgefunden. Können die Arbeiter sich einer Dräsine, zur schnelleren Fortbewegung bedienen, so genügen einige Stunden um die Verletzung zwischen zwei Eisenbahnstationen, also auf eine Entfernung von 2 bis 3 Meilen, aufzusuchen und auszubessern.

Ist die leitende Verbindnng des Drahtes selbst unterbro-

brochen, so ist die Reparatur durch das beschriebene Theilungsverfahren noch schneller auszuführen da das Durchschneiden des Drahtes dann nicht erforderlich ist. Das eine Ende des Drahtes wird isolirt und zwischen das andere Ende und die Erde eine kräftige Säule eingeschaltet. Die Arbeiter brauchen jetzt nur den Draht bloszulegen und eine feine Nadel durch die Guttapercha zu stechen, so, dafs die Spitze derselben den Draht metallisch berührt. Durch Berührung dieser Nadel mit der Zunge erfahren sie dann, ob der Draht zwischen der Untersuchungsstelle und der eingeschalteten Säule unterbrochen sey oder nicht. Ist die Nadel hinlänglich fein, so schliefst sich das Loch wieder vollständig. Anderenfalls mufs die Oberfläche der Guttapercha etwas erwärmt werden, um die Oeffnung zu schliefsen. Die Untersuchung kann hierbei von beliebig vielen Orten gleichzeitig ausgehen und ist daher auch sehr schnell zu beendigen.

Die Isolation der Leitung wird jetzt in einem sehr vollkommenen Grade erreicht. Bei neu angelegten Leitungen darf der Nebenstrom bei am anderen Ende geöffneter, 10 Meilen langer, Leitung nicht über $2\frac{1}{2}$ Proc. des bei geschlossener Kette vorhandenen Stromes betragen, der reducirte Widerstand der auf die Länge einer Meile gestatteten Nebenschliefsungen mufs daher mindestens dem einer circa 4000 Meilen langen Drahtleitung entsprechen. Eine solche Nebenschliefsung ist auch für die empfindlichsten Apparate noch unschädlich, da sie constant ist und nicht, wie bei überirdischen Leitungen, stets veränderlich. Da nun ferner die unterirdischen Leitungen, durch die leitende Erdschicht, welche sie bedeckt, den so störenden Einflüssen der atmosphärischen Elektricität fast ganz entzogen sind, so bleiben nur die, bei Entladungen der Wolken sie durchlaufenden und die, durch Schwankungen des Erdmagnetismus in ihnen inducirten, nur bei starken Nordlichten einigermafsen beträchtlichen, Ströme als veränderliche Elemente, welche den regelmäfsigen Dienst der benutzten telegraphischen Apparate stören könnten. Da diese Ströme jedoch

die ganze Drahtleitung in gleichbleibender Stärke durchlaufen, so lassen sie sich, wie später gezeigt werden wird, durch zweckmäfsige Construction der Apparate unschädlich machen. Die unterirdischen Leitungen sind ferner der gewaltsamen Zerstörung durch Muthwillen, Diebstahl, Blitzschläge und zufällige Ereignisse aller Art durch ihre Lage entzogen. Die Haltbarkeit derselben ist nach bisherigen Erfahrungen fast als unbegränzt zu betrachten, während die überirdischen Leitungen einer Erneuerung nach Verlauf von 10 bis 15 Jahren bedürfen, da die Drähte spröde werden und rosten, die Pfähle verfaulen und die isolirenden Glocken nach und nach zerbrechen. Die Kosten der unterirdischen Leitungen übersteigen schon jetzt die der solide angelegten überirdischen nicht mehr und werden sich wahrscheinlich noch beträchtlich vermindern. In diesem Augenblicke sind bereits über 400 Meilen unterirdischer Leitungen in regelmäfsiger Benutzung.

Die unterirdischen Leitungen bieten manche interessante Erscheinungen, auf welche ich nach Beendigung ihrer Untersuchung zurückkommen werde. Eine derselben, welche die Anwendung dieser Leitungen anfangs wesentlich erschwerte, besteht darin, dafs der isolirende Ueberzug der Drähte als colossale Leidener Flasche auftritt, deren Belegungen der Draht und die Feuchtigkeit des Erdbodens bilden und welche durch die Elektricität der zwischen sie eingeschalteten Säule geladen wird. Bei langen Leitungen bringen diese Ströme kräftige mechanische Effecte hervor, deren Intensität der Länge des Drahtes und der elektromotorischen Kraft der eingeschalteten Säule nahe proportional ist und mit der vollkommeneren Isolation des Drahtes zunimmt. Mit Polarisationsströmen können diese Ladungs- und Entladungsströme daher durchaus nicht verwechselt werden. Durch diese Annahme finden alle, oft fast wunderbaren Eigenthümlichkeiten, welche die unterirdischen Leitungen bei ihrer praktischen Benutzung zeigen, nicht nur ihre vollständige Erklärung, sondern es ist mit Hülfe derselben sogar gelungen dieselben vollständig zu beherrschen und sogar nützlich zu verwenden. Bei

der Beschreibung der von mir construirten Apparate werde ich mehrfach darauf zurückkommen.

Eine der auffallendsten Eigenthümlichkeiten der unterirdischen Leitungen ist die, dafs die Apparate bei ihnen mit schwächerer Batterie in gleich schnellen Gang kommen, wie bei überirdischen mit beträchtlich stärkerer, obgleich die Leitungsfähigkeit des unterirdischen Drahts um $\frac{1}{4}$ geringer ist. Die Erklärung dieser Erscheinung fällt bei Annahmen der oben definirten Ladungsströme nicht schwer. Da nämlich die Elektricität der Säule, welche im Drahte gebunden wird, auf der ganzen Oberfläche sich vertheilt, so hat nur ein kleiner Theil derselben den ganzen Widerstand des Drahtes zu überwinden.

Ist der Widerstand der angewendeten Säule sehr klein im Vergleich zu dem Widerstande der Leitung, so bleibt die elektrische Spannung des mit dem Leitungsdrahte verbundenen Pols unverändert, wenn das andere Ende des Drahts mit der Erde verbunden wird.

Bezeichnet ac in nebenstehender Figur den Leitungsdraht, ab die Spannung der Elektricität der zwischen a und der Erde eingeschalteten Säule und ist c mit der Erde leitend verbunden; verbindet man dann b mit c durch eine gerade Linie, so bilden die Senkrechten auf ac bis zum Schneidepunkte mit bc das Maafs der elektrischen Spannungen mithin auch der Ladungen der zugehörigen Punkte des Drahts ac.

Der Inhalt des Dreiecks abc bezeichnet also die Gröfse der Ladung. Ist bei c auch eine Säule von gleicher Stärke zwischen Draht und Erde so eingeschaltet, dafs beide Säulen im gleichen Sinne wirken, so bezeichnet die Linie cd die hier abgegebene Spannung des Punktes c und es ist jetzt die Linie bd die Curve der elektrischen Spannungen des Drahts. Der gleichförmig cylindrische Draht ist mit-

hin von a bis zur Mitte mit positiver und von dort bis c mit negativer Elektricität geladen. Wird nun bei a und c gleichzeitig die Verbindung des Drahts mit der Säule aufgehoben, so gleichen sich die Ladungen von entgegengesetzter Elektricität im Drahte selbst aus. Wird die Verbindung gleichzeitig wieder hergestellt, so entsteht im ersten Momente ein Strom von grofser Stärke, da die Ladungsströme einen beträchtlich geringeren Widerstand zu überwinden haben. Bei der schnellen Aufeinanderfolge der Unterbrechungen und Schliefsungen, wie sie bei den telegraphischen Apparaten vorkommen, ist es daher erklärlich, dafs die angewendeten Säulen einen gröfseren mechanischen Effect bei unterirdischen Leitungen geben.

II. *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; von R. Clausius* [1]).

(Schlufs von S. 397.)

II. Folgerungen aus dem Carnot'schen Grundsatze in Verbindung mit dem Vorigen.

Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, *dafs der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein blofser Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspreche, ohne dafs die Quantität der Wärme dabei verringert werde.*

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich dafs die Quantität der Wärme unverringert bleibe, widerspricht unserem früheren Grundsatze, und mufs daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinem Hauptinhalte nach fortbestehen. Denn wenn wir auch eines eigenthümlichen Aequivalentes

1) Zu berichtigen ist:
S. 274 Z. 6 l. nicht nöthig st. nöthig,
S. 506 Z. 8 l. $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ st. $\frac{dQ}{dv}$.

für die erzeugte Arbeit nicht mehr bedürfen, nachdem wir als solches einen wirklichen *Verbrauch* von Wärme angenommen haben, so bleibt es doch möglich, dafs jener Uebergang *gleichzeitig* mit dem Verbrauche stattfinde, und ebenfalls zur Arbeit in einer bestimmten Relation stehe. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob diese Annahme aufser der Möglichkeit auch eine hinlängliche Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Ein Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper findet allerdings in solchen Fällen statt, wo Arbeit durch Wärme erzeugt, und zugleich die Bedingung erfüllt wird, dafs der wirksame Stoff sich am Schlusse wieder in demselben Zustande befinde, wie zu Anfang. Bei den oben beschriebenen und in den Fig. 1 und 3. dargestellten Processen z. B. haben wir gesehen, dafs das Gas und das verdampfende Wasser bei der Volumenvergröfserung Wärme vom Körper A empfing, und bei der Volumenverringerung Wärme an den Körper B abgab, so dafs also eine gewisse Wärmemenge von A nach B übertragen wurde, und diese war sogar viel gröfser als die, welche wir als verbraucht annahmen, so dafs bei den unendlich kleinen Veränderungen, welche in Fig. 2 und 4. dargestellt sind, die letztere ein unendlich Kleines der zweiten Ordnung bildete, während die erstere ein solches von der ersten Ordnung war. Um jedoch diese übergeführte Wärme mit der Arbeit in Beziehung bringen zu können, ist noch eine Beschränkung nöthig. Da nämlich auch ein Wärmeübergang ohne mechanischen Effect stattfinden kann, wenn ein warmer und ein kalter Körper sich unmittelbar berühren, und die Wärme durch Leitung hinüberströmt, so mufs, wenn man für den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge zwischen zwei Körpern von bestimmten Temperaturen t und τ das Maximum der Arbeit erlangen will, der Vorgang so geleitet werden, wie es in den obigen Fällen geschehen ist, dafs nie zwei Körper von verschiedener Temperatur in Berührung kommen.

Dieses *Maximum* der Arbeit nun ist es, welches mit

dem Wärmeübergange verglichen werden mufs, und dabei findet sich, dafs man in der That Grund hat, mit Carnot anzunehmen, dafs es nur von Menge der übergeführten Wärme und von den Temperaturen t und τ der beiden Körper A und B, nicht aber von der Natur des vermittelnden Stoffes abhänge. Dieses Maximum hat nämlich die Eigenschaft, dafs man durch *Verbrauch* desselben auch wieder eine ebenso grofse Wärmemenge von dem kalten Körper B nach dem warmen A hinüberschaffen kann, als bei seiner *Hervorbringung* von A nach B gehen mufste. Man wird sich davon leicht überzeugen, wenn man sich die ganzen oben beschriebenen Vorgänge in umgekehrter Weise ausgeführt denkt, so dafs also z. B. im ersten Falle das Gas sich zuerst allein ausdehnt, bis seine Temperatur von t bis τ gesunken ist, dann die Ausdehnung in Verbindung mit B fortsetzt, darauf allein zusammengedrückt wird, bis seine Temperatur wieder t ist, und endlich die letzte Zusammendrückung in Verbindung mit A erleidet. Dann wird bei der Zusammendrückung mehr Arbeit verbraucht, als bei der Ausdehnung erzeugt ist, so dafs im Ganzen ein Verlust von Arbeit stattfidet, der ebenso grofs ist, als der bei dem früheren Verfahren entstandene Gewinn. Ferner wird dem Körper B ebenso viel Wärme entzogen, als ihm früher mitgetheilt wurde, und dem Körper A ebenso viel mitgetheilt, als ihm früher entzogen wurde, woraus folgt, dafs sowohl dieselbe Wärmemenge, welche früher verbraucht wurde, jetzt erzeugt wird, als auch die, welche früher von A nach B geführt wurde jetzt von B nach A geht.

Denkt man sich nun, dafs es zwei Stoffe gebe, von denen der eine bei einem bestimmten Wärmeübergange mehr Arbeit als der andere erzeugen könne, oder, was dasselbe ist, bei Hervorbringung einer bestimmten Arbeit weniger Wärme von A nach B überzuführen brauche, als der andere, so könnte man diese beiden Stoffe abwechselnd anwenden, indem man mit dem ersteren durch den obigen Procefs Arbeit erzeugte, und dann mit dem letzteren un-

ter Verwendung derselben Arbeit den umgekehrten Procefs vornähme. Dann würden am Schlufse beide Körper wieder in ihrem ursprünglichen Zustande seyn; ferner würden die erzeugte und die verbrauchte Arbeit sich gerade aufgehoben haben, und somit könnte auch nach dem früheren Grundsatze die Quantität der Wärme sich weder vermehrt noch vermindert haben. Nur in Bezug auf die *Vertheilung* der Wärme wäre ein Unterschied eingetreten, indem mehr Wärme von B nach A als von A nach B gebracht wäre, und somit im Ganzen ein Uebergang von B nach A stattgefunden hätte. Durch Wiederholung dieser beiden abwechselnden Processe könnte man also, ohne irgend einen Kraftaufwand oder eine andere Veränderung, beliebig viel Wärme aus einem *kalten* Körper in einen *warmen* schaffen, und das widerspricht dem sonstigen Verhalten der Wärme, indem sie überall das Bestreben zeigt, vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den *wärmeren* Körpern in die *kälteren* überzugehen.

Demnach scheint es *theoretisch* gerechtfertigt zu seyn, den ersten und eigentlich wesentlichen Theil der Carnot'schen Annahme beizubehalten, und als zweiten Grundsatz neben dem früher aufgestellten anzuwenden; und die Richtigkeit dieses Verfahrens wird, wie wir gleich sehen werden, auch durch den *Erfolg* schon mehrfach bestätigt.

Nach dieser Annahme können wir das Maximum der Arbeit, welche bei dem Uebergange einer Wärmeeinheit aus dem Körper A mit der Temperatur t in den Körper B mit der Temperatur τ hervorgebracht werden kann, als Function von t und τ bezeichnen. Diese Funktion mufs natürlich ihrem Werthe nach um so kleiner seyn, je kleiner die Differenz $t-\tau$ ist, und mufs, wenn diese unendlich klein $(=dt)$ wird, in das Product aus dt und einer Function von t allein übergehen. Für den letzteren Fall, auf den es uns vorläufig ankommt, kann man also die Arbeit unter der Form:

$$\frac{1}{C} \cdot dt$$

darstellen, worin C eine blofse Function von t bedeutet.

Um dieses Resultat auf die permanenten Gase anzuwenden, kehren wir wieder zu dem in Fig. 2. dargestellten Vorgange zurück. Dort ging bei der ersten Ausdehnung die Wärmemenge:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

aus A in das Gas über, und bei der ersten Zusammendrückung wurde davon der Theil:

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right) \delta v - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) dt\right] dv$$

oder

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv - \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv\, dt$$

an den Körper B abgegeben. Die letztere Gröfse ist also die übergeführte Wärmemenge; da wir aber das Glied zweiter Ordnung gegen das von der ersten Ordnung vernachlässigen können, so behalten wir einfach:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

Die zugleich hervorgebrachte Arbeit war:

$$\frac{R\, dv \,.\, dt}{v},$$

und wir können somit die Gleichung bilden:

$$\frac{R\,\frac{dv\,.\,dt}{v}}{\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv} = \frac{1}{C} \,.\, dt$$

oder:

$$\text{(IV.)} \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R\,.\,C}{v}.$$

Machen wir zweitens die entsprechende Anwendung auf den in Fig. 4. dargestellten Vorgang bei der Verdampfung, so war dort die von A nach B übergeführte Wärmemenge:

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) dm$$

oder:

$$r\, dm - \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm\, dt,$$

wofür wir wieder mit Vernachlässigung des Gliedes von der zweiten Ordnung einfach

$$r\,dm$$

setzen können. Die dabei hervorgebrachte Arbeit war:

$$(s-\sigma)\frac{dp}{dt}\,dm\,dt,$$

und wir erhalten also die Gleichung:

$$\frac{(s-\sigma)\frac{dp}{dt}.dm.dt}{r\,dm}=\frac{1}{C}.dt$$

oder:

$$\text{(V.)}\quad r=C.(s-\sigma)\frac{dp}{dt}.$$

Dieses sind die beiden analytischen Ausdrücke des Carnot'schen Grundsatzes, wie sie von Clapeyron in seiner Arbeit, wenn auch in etwas anderer Form, aufgestellt sind. In Bezug auf die Dämpfe bleibt dieser bei der Gleichung (V.) und einigen unmittelbaren Anwendungen derselben stehen. Bei den Gasen dagegen macht er die Gleichung (IV.) zur Grundlage einer weitern Entwickelung, und nur durch diese Entwickelung ist die theilweise Abweichung seiner Resultate von den unsrigen entstanden.

Wir wollen nun jene beiden Gleichungen mit den Ergebnissen des ersten Grundsatzes in Verbindung bringen, und zwar zunächst die Gleichung (IV.) mit den dort für permanente Gase abgeleiteten Folgerungen.

Beschränken wir uns dabei auf diejenige Folgerung, bei welcher nur der Grundsatz selbst vorausgesetzt ist, also auf die Gleichung (II*a*.), so können wir die Gröfse U, welche darin als willkürliche Function von v und t steht, durch (IV.) näher bestimmen, und die Gleichung geht dann über in:

$$\text{(II}c.\text{)}\quad dQ=\left[B+R\left(\frac{dC}{dt}-A\right)\log v\right]dt+\frac{R.C}{v}dv,$$

worin B nur noch eine willkürliche Function von t ist.

Erkennen wir dagegen auch die Nebenannahme als richtig an, so wird dadurch die Gleichung (IV.) zur näheren

Bestimmung von (II*a*.) unnöthig, indem derselbe Zweck schon durch die Gleichung (9.), welche als unmittelbare Folge aus jener Annahme, in Verbindung mit dem ersten Grundsatze, hervorging, viel vollständiger erreicht ist. Wir gewinnen aber dadurch eine Gelegenheit, die Resultate beider Grundsätze einer gegenseitigen Probe zu unterwerfen. Die Gleichung (9.) lautete:

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{R.A(a+t)}{v},$$

und indem wir diese mit (IV.) zusammenhalten, sehen wir dafs beide dasselbe aussagen, nur die eine in bestimmterer Weise als die andere, indem für die in (IV.) nur allgemein angedeutete Temperaturfunction C in (9.) schon der specielle Ausdruck $A(a+t)$ gegeben ist.

Zu dieser auffallenden Uebereinstimmung kommt noch, dafs auch die Gleichung (V.), in welcher eben jene Function C vorkommt, ganz dafür spricht, dafs $A(a+t)$ wirklich der richtige Ausdruck für dieselbe sey. Diese Gleichung ist nämlich von Clapeyron und Thomson benutzt, um für einzelne Temperaturen die Werthe von C zu berechnen. Clapeyron hat als solche Temperaturen die Kochpunkte von Aether, Alkohol, Wasser und Terpenthinöl gewählt, und ist, indem er die für diese Flüssigkeiten bei ihren Kochpunkten durch Versuche bestimmten Werthe von $\frac{dp}{dt}$, s und r in die Gleichung (V.) eingesetzt hat, für C zu den in der zweiten Columne der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen gelangt. Thomson dagegen hat nur den *Wasserdampf*, aber bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, und daraus für alle einzelnen Grade zwischen 0° und 230° Cent. den Werth von C berechnet. Dazu haben ihm in Bezug auf die Gröfsen $\frac{dp}{dt}$ und r die Regnault'schen Beobachtungsreihen eine zuverlässige Grundlage geliefert; aber die Gröfse s ist für andere Temperaturen noch weniger bekannt, als für den Kochpunkt, und in Bezug auf diese sah er sich daher genöthigt, eine

Annahme zu machen, die er selbst nur als annähernd richtig und als eine vorläufige Aushülfe bis zur Ermittelung genauerer Data betrachtete, dafs nämlich der Wasserdampf im Maximum seiner Dichte dem M. und G. Gesetze folge. Die Zahlen, welche sich aus seiner Rechnung für dieselben Temperaturen, welche Clapeyron benutzt hat, ergeben, sind nach vorheriger Reduction auf französische Maafse in der dritten Columne angeführt.

I.

1. t in Cent.-Gr.	2. C nach Clapeyron.	3. C nach Thomson.
35°,5	0,733	0,728
78°,8	0,828	0,814
100°	0,897	0,855
156°,8	0,930	0,952

Man sieht, dafs die in beiden Fällen gefundenen Werthe von C, ebenso wie die von $A(a+t)$, mit der Temperatur langsam zunehmen. Sie verhalten sich unter einander, wie die Zahlen folgender Reihen:

1; 1,13; 1,22; 127

1; 1,12; 1,17; 1,31

und wenn man die Verhältnisse der denselben Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a+t)$ bestimmt, indem man $a=273$ setzt, so erhält man:

1; 1,14; 1,21; 1,39.

Diese Reihe *relativer* Werthe weicht von den beiden vorigen nur so weit ab, wie es die Unsicherheit der Data, welche jenen zu Grunde liegen, gestattet, und dasselbe wird sich später bei der Bestimmung der Constanten A auch in Bezug auf die *absoluten* Werthe zeigen.

Ein solche Uebereinstimmung zwischen Resultaten, welche aus ganz verschiedenen Grundsätzen abgeleitet sind, kann nicht zufällig seyn, und bildet vielmehr eine wichtige Bestätigung der beiden Grundsätze und der dem ersten hinzugefügten Nebenannahme.

Kehren wir nun zur Anwendung der Gleichungen (IV.) und (V.) zurück, so hat die erstere für die *permanenten Gase* nur dazu gedient, die schon gewonnenen Schlüsse noch mehr zu befestigen. Für die *Dämpfe* aber, und für alle anderen Stoffe, auf welche man etwa den Carnot'schen Grundsatz noch anwenden will, gewährt sie darin einen wesentlichen Vortheil, dafs man durch sie berechtigt ist, für die überall wiederkehrende Function C immer den bestimmten Ausdruck $A(a+t)$ zu setzen.

Die Gleichung (V.) geht dadurch über in:

$$(\mathrm{V}a.) \qquad r = A(a+t).(s-\sigma)\frac{dp}{dt},$$

und wir erhalten also für den Dampf eine einfache Beziehung zwischen der Temperatur, bei der er sich bildet, dem Drucke, dem Volumen und der latenten Wärme, und können diese zu weiteren Schlüssen benutzen.

Wenn das M. und G. Gesetz auch für die Dämpfe im Maximum der Dichte richtig wäre, so müfste

$$(20.) \qquad ps = R(a+t)$$

seyn. Eliminirt man mittelst dieser Gleichung die Gröfse s aus (Va.), und vernachlässigt die Gröfse σ, welche, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, gegen s verschwindet, so kommt:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = \frac{r}{AR(a+t)^2}.$$

Macht man hierin noch die zweite Annahme, dafs r constant sey, so erhält man durch Integration, wenn p_1 die Spannkraft des Dampfes bei 100° bedeutet:

$$\log\frac{p}{p_1} = \frac{r(t-100)}{A.R(a+100)(a+t)},$$

oder wenn man $t-100=\tau$, $a+100=\alpha$ und $\frac{r}{A.R(a+100)} = \beta$ setzt:

$$(21.) \qquad \log\frac{p}{p_1} = \frac{\beta.\tau}{\alpha+\tau}.$$

Diese Gleichung kann natürlich nicht genau richtig seyn, weil die bei ihrer Entwickelung gemachten beiden Annah-

men es nicht sind; da aber die letzteren sich wenigstens einigermafsen der Wahrheit nähern, so wird auch die Formel $\frac{\beta.\tau}{\alpha+\tau}$ den Gang der Gröfse $\log\frac{p}{p_1}$ so zu sagen im Groben darstellen, und man kann sich daraus erklären, woher es kommt, dafs sie, wenn man in ihr noch die Constanten α und β, anstatt ihnen die durch ihre Bedeutung bedingten Werthe zu geben, als willkürlich betrachtet, so geeignet ist, als empirische Formel zur Berechnung der Spannkräfte der Dämpfe zu dienen, ohne dafs man sie doch für *vollkommen* theoretisch begründet zu halten braucht, wie es von einigen Seiten geschehen ist.

Die nächste Anwendung der Gleichung (V*a*.) möge nun darin bestehen, beim *Wasserdampfe*, für welchen wir die meisten Beobachtungsdata besitzen, zu untersuchen, *wie weit er im Maximum seiner Dichte vom M. und G. Gesetze abweicht*, was nicht unbedeutend seyn kann, da schon die Kohlensäure und schweflige Säure, bei Temperaturen und Spannungen, bei welchen sie noch weit von der Condensation entfernt sind, erhebliche Abweichungen zeigen.

Die Gleichung (V*a*.) läfst sich in folgende Form bringen:

$$(22.)\quad Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}=\frac{ar}{(a+t)^2\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}}.$$

Der hier auf der linken Seite befindliche Ausdruck müfste, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, sehr nahe constant seyn, denn jenes Gesetz würde nach (20.) unmittelbar geben:

$$A.ps\frac{a}{a+t}=A.Ra,$$

und darin kann man für s mit grofser Annäherung $s-\sigma$ setzen. Dieser Ausdruck ist somit besonders geeignet, durch Vergleichung seiner wahren Werthe, wie sie sich aus der auf der rechten Seite von (22.) befindlichen Formel berechnen lassen, jede vorkommende Abweichung vom M. und G. Gesetze deutlich zu zeigen. Ich habe diese

Rechnung für eine Reihe von Temperaturen ausgeführt, indem ich für r und p die von Regnault gegebenen Zahlen angewandt habe [1]).

Was zunächst die *latente Wärme* betrifft, so läfst sich nach Regnault [2]) die Wärmemenge λ, welche eine Gewichtseinheit Wasser bedarf, um sich von 0^0 bis t^0 zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur zu verdampfen, mit ziemlicher Annäherung durch folgende Formel darstellen:

$$(23.) \quad \lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, t.$$

Nun ist aber zufolge der Bedeutung von λ:

$$(23a.) \quad \lambda = r + \int_0^t c\, dt$$

und für die hierin vorkommende Gröfse c, welche die specifische Wärme des Wassers bezeichnet, hat Regnault in einer anderen Arbeit [3]) folgende Formel gegeben:

$$(23b.) \quad c = 1 + 0{,}00004 . t + 0{,}0000009 . t^2.$$

Mit Hülfe dieser beiden Gleichungen erhält man aus (23.) für die latente Wärme den Ausdruck:

$$(24.) \quad r = 606{,}5 - 0{,}695 . t - 0{,}00002 . t^2 - 0{,}0000003 . t^3$$ [4]).

1) *Mém. de l'Acad. de l'Inst. de France T. XXI.* (1847).

2) A. a. O. *Mém. IX* auch Pogg. Ann. Bd. 78.

3) A. a. O. *Mém. X.*

4) Regnault hat bei dem gröfsten Theile seiner Versuche nicht sowohl die *latent* werdende Wärme bei der Verdampfung, als vielmehr die beim Niederschlagen des Dampfes *frei* werdende Wärme beobachtet, und es kann daher, nachdem oben gezeigt ist, dafs, wenn der Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit richtig ist, die Wärmemenge, welche ein Dampfquantum beim Niederschlagen abgiebt, nicht immer dieselbe zu seyn braucht, wie die, welche es früher bei seiner Bildung verschluckt hat, die Frage entstehen, ob nicht auch bei den Regnault'schen Versuchen solche Unterschiede eingetreten seyen, so dafs die angegebene Formel für r dadurch unzuverlässig werde. Ich glaube indessen, dafs dieses verneint werden kann, indem Regnault es so eingerichtet hat, dafs das Niederschlagen des Dampfes unter demselben Drucke geschehen ist, wie seine Entstehung, d. h. nahe unter dem Drucke, welcher der zugleich beobachteten Temperatur als Maximum entsprach, und in diesem Falle mufste beim Niederschlagen eben so viel Wärme erzeugt werden, wie bei der Entstehung verbraucht wurde.

Was ferner den Druck betrifft, so hat Regnault[1]), um aus seinen zahlreichen Beobachtuugen die wahrscheinlichsten Werthe zu erhalten, eine graphische Darstellung zu Hülfe genommen, indem er Curven construirt hat, deren Abscissen die Temperatur, und deren Ordinaten den Druck p bedeuten, und welche in verschiedenen Absätzen von — 33° bis + 230° gehen. Von 100° bis 230° hat er auch noch eine Curve gezeichnet, deren Ordinaten nicht p selbst, sondern die Logarithmen von p bedeuten. Aus dieser Darstellung haben sich folgende Werthe ergeben, welche als das unmittelbarste Resultat seiner Beobachtungen zu betrachten sind, während die anderen in dem Memoire enthaltenen *vollständigeren* Tabellen aus Formeln berechnet sind, deren Wahl und Bestimmung erst auf diesen Werthen beruht.

II.

t in Cent.-Gr. des Luftthermometers.	p in Millimeter.	t in Cent.-Gr. des Luftthermometers.	p in Millimeter, nach der Curve der Zahlen.	nach der Curve der Logarithmen[2]).
— 20°	0,91	110°	1073,7	1073,3
— 20	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3578,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle

1) A. a. O. *Mém. VIII.*

2) Es sind in dieser Columne statt der durch die Curve unmittelbar gegebenen und von Regnault angeführten *Logarithmen,* die dazu gehörigen *Zahlen* mitgetheilt, um sie besser mit den Werthen der vorhergehenden Columne vergleichen zu können.

die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen -15°, -5°, 5°, 15° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise. Da die Gröfse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, also von -20° bis -10° von -10° bis 0° etc. als gleichförmig betrachtet, so dafs ich den z. B. für 25° geltenden Werth als das Mittel aus allen zwischen 20° und 30° vorkommenden Werthen ansehen konnte. Dann konnte ich mich, da $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt}$ ist, folgender Formel bedienen:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30^\circ} - \log p_{20^\circ}}{10}$$

oder auch:

$$(25.) \quad \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\mathrm{Log}\, p_{30^\circ} - \mathrm{Log}\, p_{20^\circ}}{10 \, . \, M}$$

worin Log das Zeichen der Briggs'schen Longarithmen und M der Modulus dieses Systems ist. Mit Hülfe dieser Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ und der durch Gleichung (24.) gegebenen Werthe von r, so wie endlich des Werthes 273 von a sind die Werthe, welche die Formel auf der rechten Seite von (22.) und somit auch der Ausdruck $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen -15°, -5°, 5° etc. annimmt, berechnet, und finden sich in der zweiten Columne der nachstehenden Tabelle angeführt. Bei den Temperaturen über 100° sind die beiden oben für p mitgetheilten Zahlenreihen einzeln benutzt, und die dadurch gefundenen doppelten Resultate neben einander gestellt. Die Bedeutung der dritten und vierten Columne wird gleich weiter unten noch näher bezeichnet werden.

III.

III.

1. t in Cent.-Gr. des Luftthermometers.	$Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$. 2. nach den Beobachtungswerthen.		3. nach der Gleichung (27.)	4. Differenzen.	
— 15°	30,61		30,61	0,00	
— 5	29,21		30,54	+1,33	
5	30,93		30,46	— 0,47	
15	30,60		30,38	— 0,22	
25	30,40		30,30	— 0,10	
35	30,23		30,20	— 0,03	
45	30,10		30,10	0,00	
55	29,98		30,00	+0,02	
65	29,88		29,88	0,00	
75	29,76		29,76	0,00	
85	29,65		29,63	— 0,02	
95	29,49		29,48	— 0,01	
105	29,47	29,50	29,33	— 0,14	— 0,17
115	29,16	29,02	29,17	+0,01	+0,15
125	28,89	28,93	28,99	+0,10	+0,06
135	28,88	29,01	28,80	— 0,08	— 0,21
145	28,65	28,40	28,60	— 0,05	+0,20
155	28,16	28,25	28,38	+0,22	+0,13
165	28,02	28,19	28,14	+0,12	— 0,05
175	27,84	27,90	27,89	+0,05	— 0,01
185	27,76	27,67	27,62	— 0,14	— 0,05
195	27,45	27,20	27,33	— 0,12	+0,13
205	26,89	26,94	27,02	+0,13	+0,08
215	26,56	26,79	26,68	+0,12	— 0,11
225	26,64	26,50	26,32	— 0,32	— 0,18

Man sieht in dieser Tabelle sogleich, dafs $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ nicht, wie es seyn müfste, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, constant ist, sondern mit der Temperatur entschieden abnimmt. Zwischen 35° und 90° zeigt sich diese Abnahme sehr gleichförmig. Vor 35°, besonders in der Nähe von 0°, finden bedeutende Unregelmäfsigkeiten statt, die sich aber einfach daraus erklären lassen, dafs hier der Druck p und sein Differentialquotient $\frac{dp}{dt}$ sehr klein sind und daher geringe Ungenauigkeiten, die ganz in die Gränzen der Beobachtungsfehler fallen, doch *verhältnifsmäfsig* bedeutend werden können. Dazu kommt noch, dafs die

Curve durch welche, wie oben erwähnt, die einzelnen Werthe von p bestimmt wurden, nicht in einem Zuge von — 33° bis 100° gezeichnet, sondern der Raumersparnifs wegen bei 0° gebrochen ist, so dafs sich bei dieser Temperatur der Gang der Curve nicht so zuverläfsig bestimmen liefs, als innerhalb der einzelnen Stücke unter 0° und über 0°. Nach der Art, wie die Abweichungen in der vorstehenden Tabelle sich zeigen, scheint es, als ob der bei 0° angenommene Werth von p, nämlich 4^{mm}, 60 etwas zu grofs sey, denn dadurch mufsten die Werthe von $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen zunächst unter 0° zu klein und für die über 0° zu grofs werden. — Ueber 100° hinaus nehmen die Werthe dieses Ausdrucks ebenfalls nicht so regelmäfsig ab, wie zwischen 35° und 95°, doch zeigen sie wenigstens im *Allgemeinen* einen entsprechenden Gang, und besonders, wenn man eine graphische Darstellung ausführt, findet man, dafs die Curve, welche innerhalb jenes Intervalls fast genau die Punkte verbindet, welche durch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen bestimmt werden, sich auch darüber hinaus bis 230° ganz natürlich so fortsetzen läfst, dafs diese Punkte gleichmäfsig auf beiden Seiten vertheilt liegen.

Der Gang dieser Curve kann in der ganzen Ausdehnung der Tabelle ziemlich genau durch eine Gleichung von der Form

$$(26.)\quad Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t} = m - ne^{kt}$$

ausgedrückt werden, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und m, n und k Constante sind. Wenn die letzteren aus den Werthen, welche die Curve für 45°, 125° und 205° giebt, bestimmt werden, so kommt:

$$(26a.)\quad m = 31{,}549;\ n = 1{,}0486;\ k = 0{,}007138,$$

und wenn man zur Bequemlichkeit noch Briggs'sche Logarithmen einführt, so erhält man:

$$(27.)\quad \mathrm{Log}\left[31{,}549 - Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}\right] = 0{,}0206 + 0{,}003100\,t.$$

Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columne enthaltenen Zahlen berechnet, und in der vierten sind die Differenzen hinzugefügt, welche diese Zahlen mit den in der zweiten befindlichen bilden.

Aus dem Vorstehenden läfst sich nun leicht eine Formel ableiten, aus welcher man noch bestimmter erkennen kann, in welcher Weise das Verhalten des Dampfes vom M. und G. Gesetze abweicht. Unter Annahme dieses Gesetzes würde man, wenn ps_0 den bei 0° geltenden Werth von ps bedeutet, nach (20) setzen müssen

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a+t}{a}$$

und würde also für den Differentialquotienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ eine constante Gröfse, nämlich den bekannten Ausdehnungscoëfficienten $\frac{1}{a} = 0{,}003665$ erhalten. Statt dessen ergiebt sich aus (26.), wenn man darin für $s-\sigma$ einfach s setzt, die Gleichung:

$$(28.)\quad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m-n.e^{kt}}{m-n} \cdot \frac{a+t}{a}$$

und daraus folgt:

$$(29.)\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m-n[1+k(a+t)]e^{kt}}{m-n}.$$

Der Differentialquotient ist also nicht eine Constante, sondern eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function, welche, nachdem man für m, n und k die in (26 a.) mitgetheilten Zahlen eingesetzt hat, unter anderen folgende Werthe annimmt:

IV.

t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.	t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.	t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.
0°	0,00342	70°	0,00307	140°	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

Man sieht hieraus, dafs die Abweichungen vom M. und G. Gesetze bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, bei höheren aber, z. B. bei 100° und darüber hinaus, nicht mehr vernachläfsigt werden dürfen.

Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dafs die gefundenen Werthe von $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ *kleiner* sind, als 0,003665, während man doch weifs, dafs unter den Gasen, bei denen, die vorzugsweise vom M. und G. Gesetze abweichen, wie die Kohlensäure und die schwefelige Säure, der Ausdehnungscoëfficient nicht *kleiner*, sondern *gröfser* ist, als jene Zahl. Man darf jedoch den vorher berechneten Differentialquotienten nicht ganz gleichstellen mit dem Ausdehnungscoëfficienten im *wörtlichen* Sinne, welcher sich auf die Vermehrung des Volumens bei *constantem Drucke* bezieht, auch nicht mit der Zahl, welche man erhält, wenn man bei der Erwärmung das *Volumen constant* läfst, und dann die Zunahme der Expansivkraft beobachtet, sondern es handelt sich hier um einen dritten besonderen Fall des allgemeinen Differentialquotienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$, nämlich um den, wo zugleich mit der Erwärmung der Druck in so starkem Verhältnisse wächst, wie es beim Wasserdampfe geschieht, wenn dieser im Maximum seiner Dichte bleibt; und diesen Fall müssen wir auch bei der Kohlensäure betrachten, wenn wir eine Vergleichung anstellen wollen.

Der Wasserdampf hat bei etwa 108° eine Spannkraft von 1^m und bei $129\frac{1}{2}$° eine solche von 2^m. Wir wollen daher untersuchen, wie sich die Kohlensäure verhält, wenn sie sich auch um $21\frac{1}{2}$° erwärmt, und dabei der Druck von 1^m bis 2^m vermehrt wird. Nach Regnault [1]) ist der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760^{mm} beträgt, 0,003710, und wenn er 2520^{mm} beträgt, 0,003846. Für einen Druck von 1500^{mm}, (dem Mittel zwischen 1^m und 2^m,) erhält man daraus, wenn man

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI, Mém. I.*

die Zunahme des Ausdehnungscoëfficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth 0,003767. Würde also die Kohlensäure unter diesem mittleren Drucke von 0^0 bis $21\frac{1}{2}{}^0$ erwärmt, so würde dabei die Gröfse $\frac{pv}{pv_0}$ von 1 zu $1+0,003767\times21,5=1,08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von Regnault[1]) bekannt, dafs, wenn Kohlensäure, welche sich bei einer Temperatur von nahe 0^0 unter dem Drucke von 1^m befunden hat, mit einem Drucke von 1^m, 98292 belastet wird, dabei die Gröfse pv im Verhältnisse von $1:0,99146$ abnimmt, woraus sich bei einer Druckvermehrung von 1^m zu 2^m eine Abnahme im Verhältnisse von $1:0,99131$ ergiebt. — Wenn nun beides gleichzeitig stattfindet, die Temperaturerhöhung von 0^0 bis $21\frac{1}{2}{}^0$ und die Druckzunahme von 1^m zu 2^m so mufs dabei die Gröfse $\frac{pv}{pv_0}$ sehr nahe von 1 zu $1,08099\times0,99131$ $=1,071596$ anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialquotienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{pv}{pv_0}\right)$:

$$\frac{0,071596}{21,5}=0,00333.$$

Man sieht also, dafs man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als 0,003665 ist, und es kann daher jenes Resultat beim Dampfe *im Maximum seiner Dichte* um so weniger befremden.

Wollte man dagegen den eigentlichen Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes bestimmen, also die Zahl, welche angiebt, um wie viel ein Dampfquantum sich ausdehnt, wenn es bei einer bestimmten Temperatur im Maximum seiner Dichte genommen, und dann getrennt von Wasser, unter constantem Drucke erwärmt wird, so würde man gewifs einen Werth erhalten, der *gröfser* und vielleicht *beträchtlich* gröfser wäre, als 0,003665. —

Aus der Gleichung (26.) ergeben sich leicht die *relativen* Volumina einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum

1) A. a. O. *Mém. VI.*

seiner Dichte für die verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das Volumen bei einer bestimmten Temperatur. Um auch die *absoluten* Volumina aus ihr mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen zu können, müfste der Werth der Constanten A mit mehr Sicherheit bekannt seyn, als es bisjetzt der Fall ist.

Es fragt sich nun, ob sich vielleicht anderweitig ein einzelnes Volumen mit Zuverläfsigkeit angeben läfst, um dadurch auch für die übrigen aus den relativen Werthen auf die absoluten schliefsen zu können. Man hat freilich über das specifische Gewicht des Wasserdampfes schon mancherlei Versuche angestellt, doch glaube ich, dafs für den besonderen Fall, um den es sich hier handelt, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, die Resultate noch nicht entscheidend sind. Die Zahlen, welche man gewöhnlich anführt, besonders die von Gay-Lussac gefundene 0,6235, stimmen ziemlich gut mit dem theoretischen Werthe überein, welchen man erhält, wenn man annimmt, dafs 2 Maafs Wasserstoff und 1 Maafs Sauerstoff bei ihrer Verbindung 2 Maafs Wasserdampf geben, also mit dem Werthe

$$\frac{2\times0{,}06926+1{,}10563}{2}=0{,}622.$$

Jene Zahlen beruhen aber auf Beobachtungen, welche nicht bei den Temperaturen angestellt wurden, bei denen der stattfindende Druck dem Maximum der Expansivkraft gleich war, sondern bei höheren Temperaturen. In diesem Zustande mochte der Dampf dem M. und G. Gesetze schon beinahe folgen, und man kann sich daraus die Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe erklären. Von hier aus aber bis zu dem Zustande des Maximums der Dichte unter Anwendung desselben Gesetzes zurückschliefsen zu wollen, würde unseren früheren Resultaten widersprechen, indem die Tabelle (IV.) bei den Temperaturen, auf welche sich diese Bestimmungen beziehen, schon zu bedeutende Abweichungen von dem Gesetze zeigt. In der That haben auch solche Versuche, bei denen der Dampf wirklich im

Maximum der Dichte beobachtet wurde, meistens gröfsere Zahlen gegeben, und Regnault hat sich davon überzeugt [1]), dafs man selbst bei einer Temperatur von wenig über 30° für den Fall, wo der Dampf sich im *leeren Raume* entwickelt, erst dann eine genügende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe findet, wenn die Spannkraft des Dampfes nur noch 0,8 von derjenigen beträgt, die der gleichzeitig stattfindenden Temperatur als Maximum entspricht. Bei verhältnifsmäfsig gröfserer Spannung werden die Zahlen zu grofs. Eine definitive Entscheidung kann indessen diese Esfahrung noch nicht geben, da es, wie Regnault anführt, zweifelhaft ist, ob die Abweichung wirklich von einem zu grofsen specifischen Gewichte des entwickelten Dampfes, oder von einer an den Wänden des Glasballons condensirt gebliebenen Quantität Wasser herrührte. Andere Versuche, welche so angestellt wurden, dafs der Dampf sich nicht im leeren Raume entwickelte, sondern einen Luftstrom bis zur Sättigung schwängerte, gaben Resultate, die von jener Unregelmäfsigkeit ziemlich frei waren [2]), doch erlauben diese wieder, so wichtig sie in anderer Beziehung sind, keinen sicheren Schlufs auf das Verhalten des Dampfes im leeren Raume.

Bei dieser Unsicherheit kann vielleicht die folgende Betrachtung dazu dienen, die Lücke einigermafsen auszufüllen. Die Tabelle (IV.) zeigt, dafs der Dampf im Maximum der Dichte sich dem M. und G. Gesetze um so mehr zuwendet, je niedriger die Temperatur ist, und daraus mufs man schliefsen, dafs auch das specifische Gewicht für niedere Temperaturen dem theoretischen Werthe näher kommt, als für höhere. Wenn man also z. B. für 0° jenen Werth 0,622 als richtig annimmt, und dann die entsprechenden Werthe d für höhere Temperaturen mittelst der folgenden aus (26.) abgeleiteten Gleichung

$$(30.)\quad d = 0{,}622 \cdot \frac{m-n}{m-ne^{kt}}$$

1) *Ann. de chim. et de phys. IIIe Sér. T. XV, p.* 148.)

2) A. a. O. S. 158 ff.

berechnet, so erhält man schon viel wahrscheinlichere Zahlen, als wenn man 0,622 für alle Temperaturen beibehalten wollte. Die folgende Tabelle giebt einige derselben.

V.

t.	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
d.	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Streng genommen müfste man noch weiter gehen. In der Tabelle (III.) sieht man, dafs die Werthe von $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ sich mit abnehmender Temperatur einem Gränzwerthe nähern, der bei den niedrigsten Temperaturen der Tabelle noch nicht erreicht ist, und für diesen Gränzwerth darf man eigentlich erst die Gültigkeit der M. und G. Gesetzes zugestehen, und das specifische Gewicht zu 0,622 annehmen. Es fragt sich nun, welches dieser Gränzenwerth ist. Könnte man die Formel (26.) auch für die Temperaturen unter — 15° als zuverläfsig betrachten, so brauchte man nur den Werth zu nehmen, welchem sie sich asymptotisch nähert, $m=31{,}549$, und man könnte daher an die Stelle von (30.) die Gleichung

$$(31.)\quad d=0{,}622\,.\,\frac{m}{m-ne^{kt}}$$

setzen. Daraus würde für 0° schon ein specifisches Gewicht von 0,643 anstatt 0,622 folgen, und in demselben Verhältnisse müfste man auch die übrigen Zahlen der vorigen Tabelle vergröfsern. Zu einer so ausgedehnten Anwendung der Formel (26.) sind wir doch nicht berechtigt, da sie nur empirisch aus den in der Tabelle (III.) enthaltenen Werthen abgeleitet ist, und unter diesen schon die zu den niedrigsten Temperaturen gehörigen ziemlich unsicher sind. Wir müssen daher vorläufig den Gränzwerth von $A(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ als unbekannt betrachten, und uns mit einer Annäherung der Art begnügen, wie sie die Zahlen der vorigen Tabelle gewähren, können aber wenig-

stens den Schlufs ziehen, dafs diese Zahlen eher noch etwas zu klein als zu grofs sind.

Wenn man die Gleichung (V*a.*) mit der aus dem ersten Grundsatze abgeleiteten (III.) in Verbindung setzt, so läfst sich daraus $A(s-\sigma)$ eleminiren, und es kommt:

$$(32.)\quad \frac{dr}{dt}+c-h=\frac{r}{a+t}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man die Gröfse h, von welcher schon oben gesagt wurde, dafs sie negativ sey, näher bestimmen. Setzt man nämlich für c und r die in (23*b.*) und (21.) angeführten Ausdrücke, und für a die Zahl 273, so erhält man:

$$(33.)\quad h=0{,}305-\frac{606{,}5-0{,}695\,t-0{,}00002\,t^2-0{,}0000003\,t^3}{273+t}$$

und hieraus ergeben sich für h unter anderen folgende Werthe:

VI.

t.	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
h.	– 1,916	– 1,465	– 1,133	– 0,879	– 0,676

In ähnlicher Weise, wie wir es bisher auf den Wasserdampf gethan haben, könnten wir nun die Gleichung (V*a.*) auch auf die Dämpfe anderer Flüssigkeiten anwenden, und dann die bei den verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate wieder untereinander vergleichen, wie es mit den in Tabelle (I.) enthaltenen von Clapeyron berechneten Zahlen geschehen ist. Wir wollen indessen auf diese Anwendungen hier nicht weiter eingehen.

Es mufs nun noch versucht werden, den numerischen Werth der Constanten A oder, was gebräuchlicher ist, des Bruches $\frac{1}{A}$, also *des Arbeitäquivalentes für die Einheit der Wärme* wenigstens annähernd zu bestimmen.

Dazu können wir uns zunächst der für die *permanenten Gase* entwickelten Gleichung (10*a.*) bedienen, was mit dem Verfahren zusammenfällt, welches Mayer und Holtzmann angewandt haben. Jene Gleichung hiefs:

$$c' = c + AR,$$

und wenn man darin für c den gleichbedeutenden Ausdruck $\frac{c'}{k}$ setzt, so kommt:

$$(34.)\quad \frac{1}{A} = \frac{k.R}{(k-1).c'}.$$

Für c' nimmt man bei der atmosphärischen Luft gewöhnlich nach de Laroche und Bérard die Zahl 0,267 und für k nach Dulong 1,421 an. Aufserdem weifs man zur Bestimmung von $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, dafs der Druck von einer Atmosphäre (760^{mm}) auf einen Quadratmeter 10333 Kil. beträgt, und das Volumen von 1 Kil atmosphärischer Luft unter eben jenem Drucke und bei der Temperatur des Gefrierpunktes $= 0,7733$ Cubikmeter ist. Daraus folgt:

$$R = \frac{10333 . 0,7733}{273} = 29,26$$

und somit:

$$\frac{1}{A} = \frac{1,421 . 29,26}{0,421 . 0,267} = 370,$$

d. h. durch den Verbrauch einer Wärmeeinheit, (der Wärmemenge, welche 1 Kil. Wasser von 0^0 bis 1^0 erwärmt), können 370 Kil. auf die Höhe von 1^m gehoben werden. Dieser Werth verdient aber wegen der Unsicherheit der Zahlen 0,267 und 1,421 nur wenig Zutrauen. Holtzmann giebt als die Gränzen, zwischen denen er zweifelhaft ist, 343 und 429 an.

Ferner können wir uns der für *die Dämpfe* entwickelten Gleichung (V*a*.) bedienen. Wenn wir diese auf den *Wasser*dampf anwenden wollen, so können wir die schon im Vorigen ausgeführten Bestimmungen benutzen, deren Resultat in der Gleichung (26.) ausgesprochen ist. Wählt man in dieser Gleichung z. B. die Temperatur 100°, und setzt für p den entsprechenden Druck von 1 Atm. $= 10333$ Kil., so kommt:

$$(35.)\quad \frac{1}{A} = 257 . (s - \sigma).$$

Nimmt man nun mit Gay-Lussac das specifische Gewicht

des Wasserdampfes zu 0,6235 an, so erhält man $s = 1,699$ und somit:

$$\frac{1}{A} = 437,$$

und ähnliche Werthe geben auch die in der Tabelle (I.) enthaltenen Zahlen, welche Clapeyron und Thomson aus der Gleichung (V.) für C berechnet haben. Betrachtet man diese nämlich als die den nebenstehenden Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a+t)$, so erhält man für $\frac{1}{A}$ lauter Gröfsen, die zwischen 416 und 462 liegen.

Es ist indessen schon oben erwähnt, dafs das von Gay-Lussac angegebene specifische Gewicht des Wasserdampfes für den Fall, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, wahrscheinlich etwas zu klein ist, und dasselbe läfst sich auch von den meisten specifischen Gewichten sagen, welche gewöhnlich für die anderen Dämpfe angeführt werden, und man mufs daher die daraus berechneten Werthe von $\frac{1}{A}$ meistens für etwas zu grofs halten. Nimmt man für Wasserdampf die in der Tabelle (V.) gegebene Zahl 0,645, aus welcher $s = 1,638$ folgt, so erhält man:

$$\frac{1}{A} = 421,$$

welcher Werth vielleicht auch noch etwas, aber wahrscheinlich nicht mehr viel zu grofs ist. Wir können somit, da dieses Resultat vor dem aus der atmosphärischen Luft erhaltenen den Vorzug verdient, schliefsen, *dafs das Arbeitäquivalent für die Wärmeeinheit die Erhebung von etwas über* 400 *Kil. auf die Höhe von* 1^{m} *sey.*

Mit diesem theoretischen Resultate kann man nun diejenigen vergleichen, welche Joule auf sehr verschiedene Weisen durch directe Beobachtungen gefunden hat. Dieser erhielt nämlich aus der durch Magnetoelektricität erzeugten Wärme:

$$\frac{1}{A} = 460\,[1]),$$

1) *Phil. Mag. XXIII p.* 441. Die in englischen Maafsen gegebene Zahl ist auf französische Maafse reducirt.

aus der Wärmemenge, welche atmosphärische Luft bei ihrer Ausdehnung verschluckt:

$$\frac{1}{A} = 438$$ [1]),

und als Mittel aus sehr vielen Versuchen, bei welchen die durch Reibung von Wasser, von Quecksilber und von Gufseisen erregte Wärme beobachtet wurde:

$$\frac{1}{A} = 425$$ [2]).

Die Uebereinstimmung dieser drei Zahlen unter einander trotz der Schwierigkeit der Versuche läfst wohl keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit des Grundsatzes über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit, und die Uebereinstimmung derselben mit der Zahl 421 bestätigt in gleicher Weise die Richtigkeit des Carnot'schen Grundsatzes, in der Form, welche er durch die Verbindung mit dem ersteren Grundsatze angenommen hat.

III. *Ueber den Wassergehalt des krystallisirten Cholesterins und über die Destillationsproducte desselben; von W. Heintz.*

Die Elementarzusammensetzung des Cholesterins ist schon seit ziemlich langer Zeit mit Sicherheit ausgemittelt. Namentlich war es Marchand [3]), der durch vielfältige unter sich übereinstimmende Analysen von Cholesterin, welches aus verschiedenen Theilen des menschlichen Körpers abgeschieden war, so z. B. aus Gallensteinen, aus der Galle, aus einer Hydrocele, aus dem Gehirn, aus einer hydrocephalischen Flüssigkeit, seine Zusammensetzung fest-

1) A. a. O. XXVI. p. 381.
2) A. a. O. XXXV. p. 534.
3) J. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 37.*

stellte. Allein die von ihm gefundenen Zahlen bestätigen nur die Richtigkeit der Analysen von Chevreul [1]) und Couërbe [2]), welche schon vor ihm zu ganz ähnlichen Resultaten geführt wurden.

Marchand glaubte dadurch die Richtigkeit der von Couërbe aufgestellten Formel für das Chlolesterin $C^{37}H^{31,5}O$, oder wie man sie damals schrieb $C^{37}H^{63}O$, bestätigt zu haben, oder sie höchstens in $C^{37}H^{64}O$ umwandeln zu dürfen.

Später analysirte Payen [3]) das Cholesterin und berechnete aus seinen Analysen den procentischen Gehalt desselben an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs, ohne gleichzeitig die Formel darnach zu ändern. Berzelius [4]) sagt sogar in seinem Bericht über Payen's Arbeit, dafs ungeachtet die procentische Zusammensetzung des Cholesterins nach dieser neuen Berechnungsweise ganz anders ausfällt, als früher, dennoch die Formel dieselbe bleibe.

In neuerer Zeit endlich ist das Cholesterin von Schwendler und Meifsner [5]) analysirt worden, welche, als sie bei der Berechnung sowohl ihrer als der Resultate ihrer Vorgänger das neue Atomgewicht des Cholesterins zu Grunde legten, zu dem Schlufs geführt wurden, dafs die von Couërbe aufgestellte Formel nicht richtig seyn könne. Sie fanden nämlich, dafs die so berechneten Resultate aller bis dahin ausgeführten Analysen mit der Formel $C^{28}H^{24}O$ am besten übereinstimmten. Sie glaubten jedoch nicht, dafs dem Cholesterin eine so einfache Formel zukomme, sondern stellten vielmehr dafür die folgende auf: $C^{84}H^{72}O^{3}$, indem sie sich namentlich auf die Bestimmung des Wassergehalts des krystallisirten Cholesterins, welchen sie gleich 2,77 — 2,897 fanden, stützten. Hiernach mufs nämlich die

1) *Rech. s. les corps gras p.* 153.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 13, S. 230.*
3) *Ann. de Chim. et d. Phys. 3ième sér I, p* 58*
4) Berz. Jahresb. Bd. 22, S. 562.*
5) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 107.*

Zusammensetzung desselben durch die Formel $C^{84}H^{72}O^{3} + 2\dot{H}$, welche 2,91 Proc. Wasser erfordert, ausgedrückt werden.

Endlich hat Zwenger [1]) eine Analyse des Cholesterins geliefert, welche zu denselben Resultaten geführt hat, wie die seiner Vorgänger. Auf die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte, welche er aus dem Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten hat [2]), gestützt, glaubt er jedoch seine Zusammensetzung durch die Formel $C^{81}H^{69}O^{3}$ ausdrücken zu dürfen, wonach denn das wasserhaltige Cholesterin aus $C^{81}H^{69}O^{3} + 2\dot{H}$ bestehen müfste. Zwenger erhielt nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt worden war, auf Cholesterin bei 60° — 70° C. drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, welche nach den angestellten Analysen in ihrer Zusammensetzung nicht merklich von einander verschieden sind, und glaubt daraus folgern zu dürfen, dafs das Cholesterin diese drei Kohlenwasserstoffe enthalte, welche darin mit drei Atomen Wasser verbunden seyen und im krystallisirten Zustande noch zwei Atome Wasser aufnähmen. In seiner neuesten Arbeit scheint Zwenger [3]) von dieser Ansicht noch nicht vollständig zurückgekommen zu seyn, obgleich er in derselben darthut, dafs das Cholesterin durch Einwirkung von Phosphorsäure bei 137° C. in zwei Kohlenwasserstoffe zersetzt wird, die von den durch Schwefelsäure erhaltenen gänzlich verschieden sind, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung besitzen.

So viel scheint jedoch mit Sicherheit aus den Versuchen von Zwenger hervorzugehen, dafs das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten ist, wofür namentlich der Umstand spricht, dafs selbst schon etwas verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure ihm Wasser entziehen können, indem sich Kohlenwasserstoffe

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 347. *
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 5. *
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 347. *

bilden, die alle auf 28 Atome Kohlenstoff 23 Atome Wasserstoff enthalten.

Im Folgenden glaube ich einen nicht ganz uninteressanten Beitrag zur Kenntnifs des Cholesterins zu liefern.

Das zu meinen Versuchen dienende Material verdanke ich der Güte des bisherigen Prosectors am hiesigen Charitékrankenhause Hrn. Dr. Virchow (jetzt Professor in Würzburg.) Es bestand in etwa 6 Loth Gallensteinen. Ich führe diefs hier an, weil die geringe Menge des mir somit zu Gebote stehenden Cholesterins zur Entschuldigung dienen mag, dafs noch manches in der vorliegenden Arbeit unvollendet erscheint.

Aus den Gallensteinen stellte ich das Cholesterin nach der gewöhnlichen Methode durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation dar. Das von der Lösung in Alkohol abgeprefste Cholesterin wurde mit Kalihydratlösung gekocht, gewaschen, und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse des so erhaltenen Cholesterins lieferte folgende Zahlen:

0,322 Grm. desselben im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,990 Grm. Kohlensäure und 0,3478 Grm. Wasser, was 0,270 Grm. Kohlenstoff und 0,03865 Grm. Wasserstoff entspricht. 100 Theile Cholesterin enthalten demnach:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	83,85	84,00	28 C
Wasserstoff	12,00	12,00	24 H
Sauerstoff	4,15	4,00	1 O
	100.	100.	

Zunächst war mein Zweck, mich von der Richtigkeit der Angabe von Schwendler und Meifsner, dafs das krystallisirte Cholesterin nur 2,9 Proc. Wasser enthalte, zu überzeugen. Der Umstand, dafs schon Pleischl[1]), Kühn[2])

1) Kastner's Archiv VIII, S. 300; Berz. J. Bericht, Bd. 7, S. 333.*
2) Kastner's Archiv XIII, S. 337; Berz. J. Bericht Bd. 9, S. 270.*

und Gmelin früher und namentlich neuerdings Couërbe [1]) angeben, das Cholesterin verliere im Wasserbade 5,2 — 5,4 Proc. chemisch gebundenes Wasser, veranlafste mich, daran zu zweifeln.

2,955 Grm. aus Alkohol krystallisirten Cholesterins, welches im gepulverten Zustande drei Monate an der Luft gelegen hatte, verlor bei 120° C. getrocknet 0,1365 Grm. Wasser. Diefs beträgt 4,62 Proc., eine Zahl, welche denen weit näher liegt, welche Couërbe etc. gefunden haben, als der von Schwendler und Meifsner gefundenen.

Diese Chemiker geben jedoch an, ihr Cholesterin unter einer Glocke neben Chlorcalcium getrocknet zu haben. Es war daher der Fall denkbar, dafs selbst nach dreimonatlichem Trocknen an der Luft noch etwas hygroskopisches Wasser oder Alkohol dem Cholesterin anhängen möchte, wodurch dann der gröfsere von mir aufgefundene Gewichtsverlust erklärlich seyn würde.

Um diese Möglichkeit zu begründen oder zu widerlegen, brachte ich an der Luft getrocknetes, aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedenes, aber nicht gepulvertes Cholesterin unter eine Glocke neben Schwefelsäure, um es von hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien. Ich fand jedoch, dafs, wenn es in Zwischenräumen von 24 Stunden gewogen wurde, das Gewicht desselben sich stets verminderte, und dafs auf diese Weise endlich fast alles Wasser entfernt werden konnte.

2,212 Grm. Cholesterin verloren in 24 Stunden 0,039 Grm., nach wieder 24 Stunden:

0,021 Grm.	0,0025 Grm.	0,002 Grm.
0,005 -	0,0025 -	0,0015 -
0,0043 -	0,0025 -	0,0012 -
0,004 -	0,0025 -	0,0023 -
0,0042 -	0,0035 -	

nach dem Erhitzen bis 130° C. 0,021 Grm.

Im

1) *Ann. d. Chem. et d. Ph.* 56, *p.* 181.*

Im ganzen hatten daher 2,212 Grm. Cholesterin 0,119 Grm. Wasser verloren. Diefs beträgt 5,38 Proc., genau so viel, wie Couërbe angiebt. Dafs dieser Versuch $\frac{76}{100}$ Proc. mehr Wasser ergeben hat, als der zuerst angeführte, hat ohne Zweifel nur darin seinen Grund, dafs das Cholesterin nicht gepulvert worden war, und auch nur wenige Tage an der Luft gestanden hatte, als es dem Versuche unterworfen wurde. Zwischen den Lamellen der Krystalle waren noch geringe Mengen von Mutterlauge, aus welcher sie angeschossen waren, eingeschlossen, welches den Gewichtsverlust derselben nothwendig vermehren mufste. Einer der folgenden Versuche wird die Richtigkeit dieser Erklärung noch näher darthun. Dieser Versuch bestätigt übrigens die Angabe von Schwendler und Meifsner, dafs das Cholesterin über austrocknenden Substanzen nach Wochen seinen ganzen Wassergehalt verliert.

Schwendler und Meifsner geben jedoch an, dafs sie zur Bestimmung des Wassergehaltes des Cholesterins Krystalle angewendet haben, welche durch freiwilliges Verdunsten einer Mischung einer concentrirten Lösung von Cholesterin in Aether mit dem halben Volumen Alkohol erhalten werden. Um mich daher zu überzeugen, dafs nicht etwa die so gewonnenen Krystalle wirklich weniger Wasser enthalten, als die bis dahin von mir untersuchten, stellte ich sie genau nach der angeführten Vorschrift dar. Die Verdunstung des Aethers liefs ich, um sie möglichst zu verlangsamen, in einem sehr schmalen Cylindergefäfse geschehen. Es bildete sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Decke von Cholesterin, von der aus nach unten hin Krystalle in die Flüssigkeit hineinragten, während am Boden des Gefäfses sich grofse schöne Krystalle dieses Körpers ansetzten.

Zuerst untersuchte ich die erwähnte Decke mit den daran haftenden Krystallen. Sie wurde gepulvert, mehrere Tage an der Luft und darauf über Schwefelsäure getrocknet.

0,7253 Grm. dieses Pulvers verloren dabei nach 24 Stunden: 0,0283 Grm.

nach nochmals 24 Stunden	0,003 -
- - - -	0,0002 -
- - - -	0,001 -
- - - -	0,000 -

Bei 125° C. gingen noch 0,0035 Grm. Wasser fort.

Im Ganzen enthielten demnach die angewendeten 0,7253 Grm. Cholesterin 0,036 Grm. Wasser, d. h. 4,96 Proc.

Das Cholesterin, welches auf dem Boden des Gefäſses sich angesetzt hatte und das aus tafelförmigen Krystallen von mehr als einer halben Linie Dicke bestand, wurde mit etwas kaltem Alkohol abgespült und an der Luft getrocknet.

Zuerst überzeugte ich mich, daſs der ebene Winkel auf derjenigen Fläche dieser Krystalle, welche die gröſseste Ausdehnung besitzt, genau derselbe ist, wie der der aus der alkoholischen Lösung sich abscheidenden, oder der im thierischen Körper vorkommenden Cholesterinblättchen. Nach mehreren mikrokrystallometrischen Bestimmungen fand ich ihn gleich 100° 25′ — 100° 35′.

Hiernach muſste schon vorausgesetzt werden, daſs diese Krystalle nicht eine andere Wassermenge enthalten, als die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen blättrigen Krystalle. Directe Versuche bestätigten dieſs vollkommen.

1,046 Grm. der nicht gepulverten an der Luft getrockneten Krystalle verloren über Schwefelsäure

in 24 Stunden	0,004 Grm.
in nochmals 24 Stunden	0,0016 -
- - - -	0,0014 -
- - - -	0,0016 -
- - - -	0,0024 -
- - - -	0,0013 -
- - - -	0,0015 -
Beim Erhitzen bis 125° C.	0,0460 -

Sie wurden dabei vollständig milchweiſs und undurchsichtig. Im Ganzen hatten sie 0,0598 Grm. Wasser verloren, was 5,72 Proc. entspricht. Wollte man den inner-

halb einer Woche über Schwefelsäure erhaltenen Gewichtsverlust durch die Gegenwart hygroskopischer Feuchtigkeit erklären, so würden noch immer 4,40 Proc. Wasser in diesen Krystallen enthalten seyn, also noch 1,5 Proc. mehr als Schwendler und Meifsner gefunden haben. Ich habe jedoch nicht das Trocknen über Schwefelsäure so lange fortgesetzt, bis innerhalb 24 Stunden kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Ich konnte diefs um so eher unterlassen, als Schwendler und Meifsner selbst gefunden haben, dafs unter dem Einflufs austrocknender Mittel endlich alles Wasser aus dem Cholesterin entfernt werden kann. Dafs ich bei diesem Versuche 1,1 Proc. Wasser mehr erhielt, als bei dem zuerst angeführten, wurde ohne Zweifel nur dadurch veranlafst, dafs zwischen den Lamellen der Krystalle noch Feuchtigkeit eingeschlossen war, durch deren Verdunsten der Gewichtsverlust vermehrt werden mufste. Wenn man die dicken Krystalle durchbrach, so war der Geruch nach Aether noch deutlich zu bemerken. Es ist auch klar, dafs in diesem Falle, wo ich es mit Krystallen zu thun hatte, die nach allen Richtungen eine ziemlich bedeutende Ausdehnung besafsen, der Gewichtsverlust bedeutender seyn mufste, als bei dem zweiten Versuche, zu welchem höchst dünne Blättchen angewendet worden waren. Dort betrug der Gewichtsverlust in der That nur 5,37 Proc.

Dafs diese Erklärungsweise der erhaltenen Resultate wirklich richtig ist, dafür giebt der folgende Versuch den entscheidenden Beweis.

1,3965 Grm. der aus der Mischung von Aether und Alkohol angeschossenen schönen Krystalle von Cholesterin, die vorher fein gepulvert und mehrere Tage an der Luft getrocknet worden waren, wurden über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei verloren sie

innerhalb 24 Stunden	0,061 Grm.
nach nochmals 24 Stunden	0,0034 -
nach dem Trocknen bei 125° C.	0,0046 -
im Ganzen also	0,069 Grm. Wasser.

Die im gepulverten Zustande an der Luft getrockneten Krystalle enthalten demnach 4,94 Proc. Wasser.

Es blieb endlich noch eine Möglichkeit übrig, dafs nämlich Schwendler und Meifsner vollständig wasserfreien Aether und Alkohol zur Auflösung des Cholesterins angewendet hatten, und dafs dieser letztere namentlich ihm einen Theil seines Wassergehalts entzogen hatte.

Um hierüber zur Gewifsheit zu kommen, stellte ich mit aller Sorgfalt absoluten Alkohol dar, indem ich käuflichen absoluten Alkohol mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium der Destillation unterwarf. In der ersten Portion des Destillats löste ich vorher bei 130° C. entwässertes Cholesterin kochend auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich jedoch das Cholesterin in der gewöhnlichen Tafelform aus, deren Winkel nach mehreren Messungen 100° 25′ betrug, und als 0,947 Grm. desselben an der Luft getrocknet worden waren, verloren sie bei 120° C. noch 0,0505 Grm. Wasser, welches 5,33 Proc. beträgt, also ganz eben so viel, wie bei früheren Versuchen.

Dieses Resultat ist sehr auffallend. Denn man sieht im ersten Augenblick nicht ein, wo dieses Wasser herstammt. Wenn man jedoch bedenkt, dafs zur Lösung von noch nicht zwei Grammen Cholesterin zwei Unzen absoluten Alkohols gedient hatten, und dieser weder bei der Destillation selbst, noch beim Uebergiefsen in den Kolben, worin die Auflösung geschah, noch endlich beim Erkalten der Lösung gänzlich vor dem Zutritt der Feuchtigkeit der Atmosphäre geschützt werden konnte, so ist wohl erklärlich, dafs diese 2 Unzen absoluten Alkohols so viel Wasser enthielten, dafs nicht ganz zwei Grammen wasserfreien Cholesterins in wasserhaltiges umgewandelt werden konnten, wozu nicht einmal 0,1 Grm., d. h. kaum $1\frac{1}{2}$ Gran Wasser nothwendig sind. Diese Umstände haben mich abgehalten, fernere Versuche zur Darstellung von krystallisirtem wasserfreien Cholesterin anzustellen.

Dieser Versuch beweist jedoch, dafs bei freiwilliger Verdunstung einer nicht mit aller Sorgfalt vom Wasser be-

freiten Mischung von Alkohol und Aether, in welcher wasserhaltiges Cholesterin gelöst enthalten ist, unter Umständen, wo ihr noch dazu die Gelegenheit gegeben ist aus der Luft Wasser anzuziehen, gewifs nicht das Cholesterin mit weniger Wasser verbunden anschiefsen kann, als in allen übrigen Fällen.

Ich glaube daher nachgewiesen zu haben, dafs die Resultate von Schwendler und Meifsner über den Wassergehalt des aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirten Cholesterins unrichtig sind. Den Grund aber dieses Fehlers findet man einfach darin, dafs diese Chemiker das Cholesterin über Chlorcalcium getrocknet hatten, ehe sie es durch Hitze entwässerten, und jenes über Chlorcalcium abgegebene Wasser für hygroskopische Feuchtigkeit hielten, obgleich sie selbst schon gefunden hatten, dafs es seinen gesammten Wassergehalt in trockner Luft abgeben könne.

Endlich aber scheint es, als wenn Schwendler und Meifsner glaubten in der Krystallform des aus Alkohol und des nach ihrer Methode krystallisirten Cholesterins Verschiedenheiten aufgefunden zu haben, denn sie sagen: „das wasserhaltige Cholesterin bildet nicht rhomboëdrische Tafeln, sondern etc.“. Sie scheinen daher zu glauben, dafs das aus Alkohol krystallisirte Cholesterin rhomboëdrische Tafeln bilde.

Ihre Beschreibung der von ihnen erhaltenen grofsen Krystalle stimmt, so weit sie verständlich ist, vollkommen mit der hier folgenden Beschreibung der von mir nach ihrer Methode dargestellten Krystalle überein.

Sie gehören zum zwei- und eingliedrigen (klinorhombischen, monoklinoëdrischen) System. Sie bilden Prismen, an denen die Längs- und Querfläche am häufigsten, die Flächen des rhombischen Prismas seltener ausgebildet sind. Ich habe jedoch nie, wenn sämmtliche Flächen des rhombischen Prismas sich vorfanden, die Querfläche beobachten können, wogegen die Längsfläche niemals fehlt. Dagegen kommt es häufig vor, dafs sich nur eine der Flächen des rhombischen

Prismas vorfindet, wenn die Querfläche deutlich ausgebildet ist.

Oft haben diese Krystalle nur eine schiefe Endfläche; sehr häufig kommt aber nach der entgegengesetzten Seite noch eine andere vor. Diese Flächen sind auf der stumpfen Seitenkante des rhombischen Prismas natürlich gerade aufgesetzt. Die Längsfläche ist die ausgedehnteste der Flächen derselben, weshalb sie (durch Verkürzung in der Richtung der Orthodiagonale) tafelartigen Typus annehmen. In der Richtung der Längsfläche sind sie sehr deutlich spaltbar und ähneln im Glanz und Bruch aufserordentlich dem krystallisirten Gyps.

Die Messung der Winkel der Cholesterinkrystalle mittelst des Reflexionsgoniometers gelang nicht wegen zu schwacher Spiegelung der Flächen; nur die Winkel, welche die beiden schiefen Endflächen unter sich und mit der Längsfläche bilden, konnten mittelst dieses Instrumentes gemessen werden. Ersterer betrug in zwei Messungen 127° 52′ und 127° 49′, letzterer 90°. Dagegen gelang es mir mittelst des Mikrogoniometers die meisten der übrigen Winkel wenigstens annähernd zu bestimmen.

Legt man die Cholesterinkrystalle, an welchen die Flächen des rhombischen Prismas ausgebildet sind, auf die Längsfläche und betrachtet man sie von oben, so erscheinen sie, wie die nebenstehende Zeichnung. Der Winkel, welchen die Fläche *P* mit der Querfläche (oder mit der durch die Fläche *l* gebildeten Kante) bildet, beträgt nach vielen Messungen 100° 25′ — 100° 35′. — Den Winkel, welchen die beiden schiefen Endflächen *P* und *y* bilden, fand ich bei drei Messungen an verschiedenen Krystallen gleich 127° 45′, 127° 5′, 127° 25′, im Mittel 127° 28′. Mit dem Reflexionsgoniometer war, wie schon erwähnt, im Mittel aus zwei Messungen 127° 50′ gefunden worden. Der von der schiefen Endfläche *y* und der Querfläche *q* gebildete Winkel ist nach vier an

verschiedenen Krystallen ausgeführten Messungen gleich 131° 25', 131° 40', 131° 20', 131° 50', im Mittel 131° 34'. Die Flächen *l* und *M* schneiden sich nach sieben Messungen verschiedener Krystalle unter einem Winkel von 110° 25', 109° 50', 110° 40', 110° 25', 110° 5', 110° 15', 109° 55', im Mittel 110° 14'. Nur bei zwei Krystallen gelang es mir, den Winkel zu bestimmen, welcher von den Flächen *l* gebildet wird. Er war gleich 140° 5' und 139° 25', im Mittel 139° 45'. Bei diesen Krystallen überzeugte ich mich auch, dafs die Winkel, welche die beiden Flächen *l* mit der Längsfläche bilden, vollkommen gleich sind. Die somit gemessenen Winkel sind folgende:

$$y : P = 127^\circ\ 50'$$
$$P : q = 100^\circ\ 30'$$
$$y : q = 131^\circ\ 34'$$
$$l : M = 110^\circ\ 14'$$
$$l : l = 139^\circ\ 45'$$

Die dünnen Tafeln des Cholesterins, wie sie sich aus Alkohol abscheiden, besitzen ganz dieselbe Form. Sie sind nämlich nicht, wie Schwendler und Meifsner zu glauben scheinen „rhomboëdrische Tafeln", sondern gleichfalls klinorhombische Prismen, die jedoch in der Richtung der Orthodiagonale so verkürzt sind, dafs man an ihnen nichts erkennen kann, als die beiden schiefen Endflächen, welche eben wegen jener Verkürzung selbst unter dem Mikroskop als Linien und nicht als Flächen erscheinen und die durch zwei den Kanten des klinorhombischen Prismas entsprechende Linien, die daher der Hauptaxe parallel sind, mit einander verbunden sind.

Der Beweis für diese Ansicht liegt darin, dafs der Winkel, welcher an den aus Aether und Alkohol erhaltenen Krystallen die Hauptaxe und die Klinodiagonale bilden, wie ich schon erwähnt habe, dem vollkommen gleich ist, welcher die Kanten der sogenannten tafelförmigen Krystalle, wenn sie senkrecht auf ihre Fläche betrachtet werden, darbieten. Dieser Winkel beträgt nämlich in beiden Fällen 100° 25' — 100° 30'.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Krystalle des Cholesterins nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern auch gleiche Form haben.

Der Wassergehalt des Cholesterins war es allein, welcher Schwendler und Meifsner veranlafste die Formel $C^{84}H^{72}O^{3} + 2\dot{H}$ für das Cholesterin anzunehmen. Da sie jedoch diesen Wassergehalt eben unrichtig bestimmten, so fällt der einzige Grund für die Annahme dieser Formel fort und es mufs deshalb eine andere aufgestellt werden.

Schon weiter oben erwähnte ich, dafs nach den übereinstimmenden Analysen vieler Chemiker das wasserfreie Cholesterin am einfachsten durch die Formel $C^{28}H^{24}O$ ausgedrückt werden könne. Nimmt man an, ein Atom Cholesterin sey so zusammengesetzt und verbinde sich, um zu krystallisiren, mit einem Atom Wasser, so müfste das krystallisirte Cholesterin 4,31 Proc. Wasser enthalten. Ich fand einen Wassergehalt von 4,62 — 5,75 Proc. Diese Differenz ist allerdings bedeutend, allein ich habe gezeigt, dafs wenn das Cholesterin im gepulverten Zustande an der Luft getrocknet, und dann erst der Wassergehalt bestimmt wird, die Resultate weit übereinstimmender werden, (ich fand 4,62; 4,96; 4,94 Proc.), dafs also in den Fällen, wo über 5 Proc. Gewichtsverlust gefunden wurde, noch zwischen den Lamellen der angewendeten Krystalle Feuchtigkeit eingeschlossen seyn mufste.

Berücksichtigt man ferner die Untersuchungen von Zwenger, wonach das Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure unter Wasserverlust, zwar nicht in einen, sondern in drei oder zwei Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird, welche jedoch alle dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, die nämlich nach Zwenger's Analysen sämmtlich aus 28 C. 23 H. bestehen, so erscheint die Formel $C^{28}H^{24}O + \dot{H}$ als die einfachste für das wasserhaltige Cholesterin, und als diejenige, die trotz ihrer Einfachheit dennoch mit allen Erscheinungen übereinstimmt, welche

an dem Cholesterin wahrgenommen worden sind. Denn der Umstand, dafs durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cholesterin nicht ein, sondern mehrere Kohlenwasserstoffe sich bilden, die alle nach der Formel $C^{28}H^{23}$ zusammengesetzt sind, mufs wohl so aufgefafst werden, dafs sie bei jener Zersetzung durch die Art des Zersetzungsmittels erzeugt werden, denn wenn diese Kohlenwasserstoffe im Cholesterin schon präexistirten, so müssten sie unter allen den Umständen, unter welchen dem Cholesterin aller Sauerstoff in Form von Wasser entzogen werden kann, gebildet werden, mag das Zersetzungsmittel seyn, welches es wolle. Allein Zwenger hat gefunden, dafs bei der Zersetzung des Cholesterins durch Schwefelsäure drei, bei seiner Zersetzung durch Phosphorsäure nur zwei Kohlenwasserstoffe entstehen, und dafs alle diese Kohlenwasserstoffe, trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung, in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

Ich glaube daher die erwähnte Formel so lange als die einzig richtige betrachten zu dürfen, bis die Nothwendigkeit der Annahme einer complicirteren Zusammensetzung des Cholesterins nachgewiesen seyn wird. Es bleibt dabei immer noch möglich, das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs ($C^{28}H^{23}$) zu betrachten, welcher im Moment seiner Abscheidung, je nach der Art der Umstände bei dieser Abscheidung, sich verschieden modificiren kann.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Darstellung und näheren Untersuchung der Destillationsproducte des Cholesterins angestellt habe. Zwar werfen die Resultate derselben kein neues Licht auf die Constitution desselben, allein sie begründen wenigstens die Ansicht, welche mich im vorhergehenden veranlafst hat, die Formel $C^{28}H^{24}O + \dot{H}$ für das Cholesterin festzuhalten, immer mehr.

Das Cholesterin verhält sich in der Hitze ganz verschieden, je nachdem dieselbe möglichst schnell verstärkt, oder möglichst niedrig erhalten wird. Anfänglich verliert es das

chemisch gebundene Wasser, welches zum Theil erst, wenn es theilweise geschmolzen ist, in Form von Gasblasen entweicht.

Steigert man, nachdem das Wasser entfernt ist, die Temperatur bis gegen den Kochpunkt des Quecksilbers, und erhält sie so constant, so nimmt das Cholesterin allmälig Gasgestalt an, bildet aber sogleich weifse Dämpfe, indem das gasförmige Cholesterin da, wo die Temperatur nicht so hoch ist, um es in Gasform zu erhalten, wieder flüssig und endlich wieder fest wird.

Geschieht der Versuch in einer Retorte, so ist der ganze Raum derselben mit weifsen Nebeln erfüllt, und hat man den Versuch in der Weise angestellt, dafs die ganze Kugel der Retorte bis zur Kochhitze des Quecksilbers erhitzt worden war, so sammelt sich im Halse derselben das Cholesterin in Gestalt eines feinen, weifsen, leichten Schnees an, der da natürlich schmilzt, wo die Temperatur über 137° C. steigt.

Das so erhaltene Destillat riecht schwach nach einem der weiter unten erwähnten Destillationsproducte des Cholesterins, besteht aber fast ganz aus wasserfreiem Cholesterin, wie diefs aus der sogleich anzuführenden Elementaranalyse deutlich hervorgeht.

Chevreul[1]) führt übrigens schon an, dafs das Cholesterin bei 360° C. sich im Vacuum ohne Zersetzung verflüchtigen lasse. Aus meinen Versuchen geht hervor, dafs dasselbe stattfindet, wenn es beim Zutritt der Luft vorsichtig erhitzt wird. Es schien mir jedoch nicht unwichtig diese Angabe von Chevreul durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

Zu dem Ende wurde das so gewonnene Cholesterin aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten genau die Form des Cholesterins. Durch Messung des Winkels, den die Kante der ausgedehntesten Fläche dieser tafelförmigen Krystalle bildeten, mittelst des Mikroskops wurde diefs vollständig erwiesen. Er war gleich 100° 25'.

1) *Recherches s. les corps gras p.* 153. *

0,2843 Grm. dieser an der Luft getrockneten Krystalle verloren beim vorsichtigen Schmelzen 0,1043 Grm. Wasser, was 5,03 Proc. beträgt. Die so getrockneten 0,270 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,8305 Grm. Kohlensäure und 0,2965 Grm. Wasser. Diefs beträgt 0,2265 Grm. Kohlenstoff und 0,0329 Grm. Wasserstoff, oder in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	83,89	84,00	28 C
Wasserstoff	12,19	12,00	24 H
Sauerstoff	3,92	4,00	1 O
	100.	100.	

Das aus Alkohol umkrystallisirte sublimirte Cholesterin war demnach genau nach der Formel $C^{28}H^{24}O + \dot{H}$ zusammensetzt.

Wenn man das durch Schmelzen entwässerte Cholesterin über freiem Feuer schnell bis zum Kochen erhitzt, doch so, dafs nur der Theil der Retorte, welcher von dem Cholesterin berührt wird, von der Spiritusflamme getroffen wird, so kann man drei verschiedene Stadien der Destillation unterscheiden. Zu Anfang derselben geht eine nicht unbedeutende Menge unzersetzten Cholesterins, jedoch schon gemengt mit etwas der Zersetzungsproducte desselben, über. Diefs ist an dem schnellen und krystallinischen Erstarren der destillirten Masse kenntlich. Der darauf übergehende Theil der Destillationsproducte ist terpenthinähnlich, undurchsichtig und enthält neben den letzten Destillationsproducten noch etwas Cholesterin und einen krystallisirbaren Körper, dessen ich später Erwähnung thun werde. Zuletzt aber geht eine durchsichtige, ölartige Flüssigkeit über, von deren Zusammensetzung ich zuerst sprechen will. Im Destillat findet sich etwas Wasser, welches nicht mehr Krystallwasser, sondern durch Zersetzung gebildetes Wasser ist. Gase bilden sich hierbei anfänglich gar nicht. Erst ganz gegen das Ende der Destillation, wenn schon Kohle sich abzuscheiden anfängt, entwickelt sich etwas Gas.

Um den letzten Theil des Destillats, welches als ein gelb gefärbtes dickliches Oel erschien, zu untersuchen, kochte ich es mit wenig Alkohol aus, wobei sich beim Erkalten desselben, aufser einer dem angewandten Oele ähnlichen Substanz noch etwas Cholesterin ausschied. Das in Alkohol nicht gelöste wurde nochmals mit Alkohol gekocht, und das beim Erkalten sich abscheidende zur Analyse I. und II., das beim Verdunsten der Alkohollösung zurückbleibende zu der Analyse III. und IV. verwendet. Derjenige Theil der Destillationsproducte, welcher als in Alkohol ungelöst zurückblieb, wurde zur Analyse V. verwendet. Die Resultate dieser 5 Analysen waren folgende:

		I.	II.	III.	V.
Kohlenstoff	86,67	86,42	86,35	86,99	86,21
Wasserstoff	12,25	12,22	11,91	11,81	12,37
Sauerstoff	1,08	1,36	1,74	1,20	1,42
	100.	100.	100.	100.	100.

Nach diesen Analysen gelingt es nicht, diese Substanz durch Alkohol in verschiedene Körper von constanter Zusammensetzung zu zerlegen.

Ebenso wenig gelang es mir, den Rückstand in der Retorte, der übrigens braun gefärbt war und beim Erkalten zu einer festen, spröden, zerreiblichen Masse erstarrte und etwa bei 110° C. schmolz durch Aether und Alkohol in verschiedene Substanzen zu zerlegen. Ich löste ihn in Aether auf, worin er sich vollkommen löste, und fällte die Lösung zuerst mit wenig Alkohol, dann mit mehr Alkohol. Die so erhaltenen zwei Producte lieferten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	86,75	86,80
Wasserstoff	11,07	11,13
Sauerstoff	2,18	2,07
	100.	100.

Da es mir auf diese Weise durch Alkohol und Aether nicht gelungen war, das letzte Destillationsproduct des Cholesterins in mehrere Substanzen zu zerlegen, versuchte ich,

obgleich es nach den angestellten Analysen selbst zweifelhaft war, ob dasselbe überhaupt nicht aus einer einfachen Substanz bestehe, es durch fractionirte Destillation zu zerlegen. Ich hatte jedoch indessen die Beobachtung gemacht, dafs der Sauerstoff der Luft einen nicht unbedeutenden Einflufs auf dieselbe hat. Es färbte sich nämlich an der Luft violett oder braun, was ohne Zweifel einer Absorption von Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Deshalb wendete ich fernerhin eine andere Methode der Darstellung der Destillationsproducte des Cholesterins an. Während ich nämlich das Cholesterin erhitzte, leitete ich fortdauernd einen langsamen Strom von Kohlensäure durch den Apparat, so dafs bei der Destillation selbst der Sauerstoff gänzlich abgeschlossen wurde. Die letzte Portion des Destillats brachte ich darauf in ein mit einem Glaspfropf verschliefsbares Fläschchen, worin es mit trocknem Chlorcalcium anhaltend geschüttelt wurde, um das bei der Destillation gebildete Wasser zu entfernen, worauf es der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen wurde.

Bei dem zuerst zu beschreibenden Versuche wendete ich nicht Cholesterin, sondern den Rückstand von der vorher beschriebenen Destillation an, der nach den oben angeführten Analysen 86,8 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff enthielt.

Das bei der Rectification dieser Destillationsproducte, in denen Wasser nicht fehlte, und die deshalb mit Chlorcalcium geschüttelt worden waren, zuerst übergehende Destillat war ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel, welches den Geruch der Destillationsproducte des Cholesterins im höchsten Grade besafs und sich an der Luft nicht veränderte. Es fing schon bei 100 C. an, allmälig, jedoch sehr langsam, überzugehen, und selbst bei 140° C. geschah die Destillation sehr langsam. Ich liefs die Temperatur der Flüssigkeit bei Darstellung dieses ersten Theils des Destillats nicht über 140° C. steigen. Hiernach war es nicht mehr zweifelhaft, dafs der zuletzt übergehende Theil der Destillationsproducte des Cholesterins ein Gemenge zweier oder

mehrerer Stoffe seyn müsse. Die Elementaranalyse dieses ersten Destillats bestätigte diefs vollkommen. Die dazu verwendete Substanz war gleich nach ihrer Darstellung in einem Röhrchen aufgesogen worden, welches dann zugeschmelzt worden war.

0,201 Grm. desselben lieferten 0,6316 Grm. Kohlensäure und 0,2598 Grm. Wasser. Diefs beträgt in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,70	85,71	1 C
Wasserstoff	14,36	14,29	1 H
	100,06.	100.	

Diese Verbindung ist daher ein Kohlenwasserstoff, der aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und mit dem ölbildenden Gase gleiche procentische Zusammensetzung hat.

Die zweite fractionirte Portion, welche zwischen 140° und 240° C. ohne Kochen übergegangen war, unterschied sich wesentlich von der ersten. Sie war nicht so dünnflüssig, gelblich, färbte sich an der Luft violett und endlich braungelb, und ihre Zusammensetzung wich bedeutend von der oben angeführten ab. Auch diese zur Analyse dienende Substanz war sogleich nach der Darstellung in einem Röhrchen eingeschlossen worden.

0,2015 Grm. lieferten 0,645 Grm. Kohlensäure und 0,226 Grm. Wasser. Die Zusammensetzung dieses Products war daher:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	87,30	87,96	28 C
Wasserstoff	12,46	12,04	23 H
	99,76.	100.	

Später gelang es mir jedoch nicht, einen Körper von der Zusammensetzung des eben erwähnten Destillats zu erhalten, weshalb ich es für ein Gemenge halten zu dürfen glaube.

Bei fernerer Destillation bei noch höherer Temperatur ging ein dicker, öliger Körper über, den ich nicht als eine reine Substanz betrachtete, weil er ganz den Geruch des

ersten Destillats besafs, weshalb ich seine Analyse unterliefs.

Um zu ermitteln, welche Veränderung der Rückstand von der Destillation erlitten hatte, analysirte ich denselben. Vor der erneuten Destillation im Kohlensäurestrom enthielt er, wie oben erwähnt 86,8 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff. Nach derselben fand ich bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3308 Grm. desselben lieferten 1,0652 Grm. Kohlensäure und 0,3235 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,2905 Grm. oder 87,82 Proc. Kohlenstoff und 0,0359 Grm. oder 10,85 Proc. Wasserstoff.

0,3095 Grm. gaben 0,996 Grm. Kohlensäure entsprechend 0,2716 Grm. Kohle oder 87,76 Proc. Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

0,2567 Grm. endlich lieferten 0,8274 Grm. Kohlensäure und 0,2463 Grm. Wasser, was 0,22565 Grm. Kohle und 0,0274 Grm. Wasserstoff, d. h. 87,90 Proc. Kohlenstoff und 10,68 Proc. Wasserstoff entspricht.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,82	87,76	87,90
Wasserstoff	10,85		10,68
Sauerstoff	1,33		1,42
	100.		100.

Diese Analysen beweisen, dafs durch die zweite Destillation dem nicht übergegangenen Theile des Cholesterins Wasserstoff und Sauerstoff entzogen wird, aber nicht in dem Verhältnifs, in welchem sie im Wasser enthalten sind. Die Menge des daraus abgeschiedenen Wasserstoffs ist im Verhältnifs zur Quantität des ausgesonderten Sauerstoffs gröfser, als diesem Verhältnifs entspricht.

Hierdurch erklärt sich, dafs bei der Zersetzung des Cholesterins in der Hitze ein Kohlenwasserstoff gebildet werden kann, welcher aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, während das Cholesterin selbst auf 28 At. Kohlenstoff nur 24 At. Wasserstoff enthält.

Um nun mit gröfserer Sicherheit die Zusammensetzung

der Destillationsproducte des Cholesterins selbst zu ermitteln, wendete ich eine neue Menge desselben an. Nachdem die ersten Producte der Destillation, nämlich Wasser, Cholesterin, und jene dickliche terpenthinähnliche Masse, deren Untersuchung weiter unten folgen wird, entfernt waren, wurde der Rückstand bei starkem Feuer destillirt. Es ging eine gelbliche Flüssigkeit über, die in der Kälte nur sehr schwer flüssig war, und die deshalb, um die geringe Quantität mit übergegangenen Wassers zu entfernen, mit Chlorcalcium in einem gut verschlossenen und fast gefüllten Fläschchen oft erwärmt werden mufste, wobei sie sich jedoch (ohne Zweifel unter Sauerstoffabsorption) stark bräunte.

Die so entwässerte Masse wurde der Rectification unterworfen. Das bei einer Temperatur bis 140° C. ohne Kochen der Flüssigkeit Uebergehende, welches so lange aufgefangen wurde, als noch wesentliche Mengen davon abdestillirten, wurde von Neuem einer Rectification im Kohlensäurestrom unterworfen und der erste Theil des Destillats für sich aufgefangen. Es hatte ganz die Eigenschaften des ersten Destillats, welches aus den Destillationsproducten des Destillationsrückstandes des Cholesterins gewonnen worden war. Das wesentliche derselben ist oben angegeben worden. Die Zusammensetzung stimmte vollkommen mit der dieses Products überein.

0,2617 Grm. desselben lieferten 0,8205 Grm. Kohlensäure und 0,3357 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,52 Proc. Kohlenstoff und 14,25 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,52	85,71	1 C
Wasserstoff	14,25	14,29	1 H
	99,77.	100.	

Nachdem dieses erste Destillationsproduct entfernt worden war, wurde der Rückstand gleichfalls analysirt. Ich erhielt folgende Zahlen:

0,2124 Grm. desselben lieferten 0,6715 Grm. Kohlensäure

säure und 0,2494 Grm. Wasser, entsprechend 86,22 Proc. Kohlenstoff und 13,05 Proc. Wasserstoff.

Kohlenstoff	86,23
Wasserstoff	13,05
Verlust (Sauerstoff?)	0,72
	100.

Der Beschaffenheit dieses Products gemäfs mufs es ein Gemenge gewesen seyn. Es war etwas dickflüssiger als das vorher analysirte Product, besafs jedoch den Geruch desselben, und wenn es bei niederer Temperatur (etwa 150° C.) anhaltend im Kohlensäurestrome erhitzt wurde, so blieb eine geringe Menge eines dickflüssigen Oels zurück.

Nachdem der erste bei 140° C. allmälig übergehende Theil der mit Chlorcalcium entwässerten Destillationsproducte des Cholesterins entfernt worden war, wurde der Rückstand in der Retorte im Kohlensäurestrome anhaltend bei 240° C. erhitzt. Das so erhaltene Destillat wurde entfernt und nun fing ich eine neue Portion des Destillats auf, welches bei dieser Temperatur nur äufserst langsam überging. Es bildete ein blafs gelbliches, dickliches Oel, das Aehnlichkeit mit fetten Oelen hatte. An der Luft wurde es allmälig braungelb und fast terpenthinartig.

0,183 Grm. dieses Körpers gaben 0,5893 Grm. Kohlensäure und 0,1887 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1607 Grm. Kohlenstoff und 0,021 Grm. Wasserstoff, d. h. 87,83 Proc. Kohlenstoff und 11,42 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	87,83	88,42	28 C
Wasserstoff	11,48	11,58	22 H
	99,31.	100.	

Nachdem diese Substanz einige Tage an der Luft gestanden hatte, war ihre Farbe und ihre Zusammensetzung wesentlich anders geworden; sie war braun geworden und dicklicher als vorher.

Zwei Portionen, die nach einander abdestillirt worden waren, hatten folgende Zusammensetzung:

I. 0,3917 Grm. lieferten 1,253 Grm. Kohlensäure und 0,3915 Grm. Wasser, entsprechend 87,24 Proc. Kohlenstoff nnd 11,11 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3413 Grm. gaben 1,093 Grm. Kohlensäure und 0,3412 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 87,34 Proc. Kohlenstoff und 11,11 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.
Kohlenstoff	87,24	87,34
Wasserstoff	11,11	11,11
Sauerstoff	1,65	1,55
	100.	100.

Es ist klar, daſs diese Substanz an der Luft nicht allein Sauerstoff angezogen, sondern auch etwas Wasserstoff in Form von Wasser verloren hatte, welches ohne Zweifel an der Luft abgedunstet war. Wahrscheinlich ist daher auch, daſs das bei 240° C. übergehende Destillat der Destillationsproducte des Cholesterins ein reiner Kohlenwasserstoff ist, der jedoch trotz aller Sorgfalt bei meinem Versuche etwas Sauerstoff aufgenommen hatte. Bringt man die geringe, bei der Analyse gefundene Menge Sauerstoff in Abzug, so stimmt sie ziemlich mit der Formel $C^{28}H^{22}$ überein. Hier zur Vergleichung die so gefundenen Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	88,70	88,42
Wasserstoff	11,30	11,58
	100.	100.

Daſs hierbei die Menge des Wasserstoffs noch etwas zu gering ausfällt, mag darin seinen Grund haben, daſs auch hier schon die Oxydation mit einer geringen Wasserabscheidung verbunden war, wie dieses bei längerer Einwirkung der Luft auf diesen Körper bestimmt stattfindet.

Um nun nach diesen Vorversuchen die Destillationsproducte des Cholesterins in etwas gröſserer Menge zu gewinnen, wendete ich etwa drei Loth desselben an, trennte die ersten noch Cholesterin, überhaupt noch feste Stoffe, enthaltenden Portionen, und fing das nun folgende Destil-

lat für sich auf. Um das flüchtige Product dieser Destillation anfangs möglichst rein zu gewinnen, unterwarf ich es, nachdem, wie schon beschrieben worden ist, durch Chlorcalcium das Wasser entfernt worden war, bei 110° C. im Kohlensäurestrome der Rectification. Es ging sehr allmälig ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel über, das ich für rein hielt und es deshalb der Analyse unterwarf.

0,209 Grm. desselben lieferten 0,660 Grm. Kohlensäure und 0,260 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,180 Grm. Kohlenstoff und 0,0289 Grm. Wasserstoff, d. h. 86,12 Proc. Kohlenstoff und 13,83 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	86,12	85,71	1 C
Wasserstoff	13,83	14,29	1 H
	99,95.	100.	

Aus der Analyse folgt, dafs das so gewonnene Destillat noch nicht vollständig rein war. Es konnte jedoch nur sehr wenig des an Kohlenstoff reicheren und an Wasserstoff ärmeren Destillationsproducts des Cholesterins enthalten. Um es davon zu trennen, unterwarf ich es der Rectification. Ich erhitzte es jedoch in diesem Falle schneller, um seinen Kochpunkt zu bestimmen, bis zum ziemlich lebhaften Kochen. Schon bei 100° C. fingen Oeltröpfchen in dem Halse der Retorte sich zu zeigen an. Bei 140° C. entwickelten sich von der Oberfläche eines um die Thermometerkugel gewickelten Platindrahtes Dampfbläschen, aber erst bei 175° C., auf welchem Punkte das Thermometer lange Zeit constant blieb, kam die Flüssigkeit in volles Kochen; diefs mufs der wahre Kochpunkt derselben seyn. Die vollständige Richtigkeit desselben kann ich jedoch nicht verbürgen, da der Versuch mit noch nicht ganz reiner Substanz angestellt wurde und es mir nicht gelang, so viel von dem vollkommen reinen Kohlenwasserstoffe zu erübrigen, um denselben damit wiederholen zu können. Wahrscheinlich liegt der Kochpunkt einige Grade unter 175° C.

Das so gewonnene Destillat brennt mit hell leuchtender, rufsender Flamme, ist vollständig farblos, färbt sich

nicht an der Luft, riecht stark, dem Steinkohlentheer ähnlich, und ist leichter als Wasser. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol nicht ganz leicht löslich. In Aether dagegen löst es sich leicht auf. Die alkoholische Lösung wird durch Vermischen mit Wasser milchig gefällt.

Die Analyse des zwischen 110° und 175° C. übergegangenen Productes lieferte folgende Zahlen:

Aus 0,254 Grm. erhielt ich 0,795 Grm. Kohlensäure und 0,3297 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,35 Proc. Kohlenstoff und 14,42 Proc. Wasserstoff.

Bei der Analyse des zwischen 175° und 178° übergegangenen Destillats erhielt ich folgende Zahlen:

0,2235 Grm. ergaben 0,7025 Grm. Kohlensäure und 0,2885 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,73 Proc. Kohlenstoff und 14,34 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,35	85,72	85,71	1 C
Wasserstoff	14,42	14,34	14,29	1 H
	99,77.	100,06.	100.	

Bei fernerer Destillation stieg die Temperatur der Flüssigkeit von 178° bis 200° C. Es ging ein immer noch fast farbloses und dünnflüssiges Oel über, welches folgende Zusammensetzung hatte:

0,2275 Grm. lieferten 0,719 Grm. Kohlensäure und 0,2755 Grm. Wasser, entsprechend 0,1961 Grm. Kohlenstoff und 0,0306 Grm. Wasserstoff oder 86,20 Proc. Kohlenstoff und 13,45 Proc. Wasserstoff.

Die Zusammensetzung dieses Destillats weicht demnach schon wesentlich von dem zuerst erhaltenen ab. Es enthielt neben dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff schon etwas des schwerer flüchtigen, an Kohlenstoff reicheren Destillationsproducts des Cholesterins.

Aus diesen Untersuchungen geht unzweifelhaft hervor, dafs das leichtest flüchtige Product der trockenen Destillation des Cholesterins, abgesehen vom Wasser, ein Kohlenwasserstoff ist, der aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

Welche Formel diesem Körper zukommt, habe ich leider nicht ermitteln können. Die Atomgewichtsbestimmung solcher Kohlenwasserstoffe ist bekanntlich in der Regel nicht auszuführen. Gewöhnlich läfst sich allein durch die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes derselben eine Formel für sie feststellen. Ich besafs jedoch nach Vollendung aller Versuche nicht mehr so viel des reinen Kohlenwasserstoffs, um dieselbe ausführen zu können. Die Feststellung einer Formel für diesen Körper mufs ich daher späteren Versuchen überlassen.

Der Rückstand, welcher blieb, nachdem die flüssigen Destillationsproducte des Cholesterins so lange bei 110° C. im Kohlensäurestrome erhitzt worden waren, als noch wesentliche Mengen eines dünnflüssigen Oels übergingen, wurde gleichfalls im Kohlensäurestrom bis 240° C. erhitzt, und das Destillat so lange verworfen, bis ein dickliches Oel überging. Darauf wurde das Destillat in verschiedenen Portionen aufgefangen und analysirt.

Erstes Destillat: 0,2018 Grm. lieferten 0,6552 Grm. Kohlensäure und 0,2178 Grm. Wasser, entsprechend 87,25 Proc. Kohlenstoff und 11,82 Proc. Wasserstoff.

Zweites Destillat: 0,1993 Grm. gaben 0,638 Grm. Kohlensäure und 0,2113 Grm. Wasser. Diefs entspricht 87,31 Proc. Kohlenstoff und 11,79 Proc. Wasserstoff.

Drittes Destillat: Aus 0,228 Grm. erhielt ich 0,7307 Grm. Kohlensäure und 0,2397 Grm. Wasser, entsprechend 87,41 Proc. Kohlenstoff und 11,68 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,25	87,31	87,41
Wasserstoff	11,82	11,79	11,68
Verlust (Sauerstoff)	0,93	0,90	0,91
	100.	100.	100.

In diesen Producten fand ich also constant noch fast 1 Proc. Sauerstoff, welchen ich jedoch nicht als ihm wesentlich angehörend betrachten zu dürfen glaube. Ich schreibe seine Gegenwart vielmehr einer Verunreinigung zu. Wollte man nach den gefundenen Zahlen eine Formel berechnen,

so würde sie eine solche Anzahl von Kohlenstoffstomen enthalten, dafs man dadurch nothwendig zu der Annahme geführt wird, dafs die untersuchten Destillationsproducte noch Gemenge waren. Die Formel nämlich, welche zugleich nahe den gefundenen Zahlen entspräche und doch auch leicht auf die des Cholesterins zurückgeführt werden könnte, wäre $C^{140}H^{111}O$. Diese verlangt

Kohlenstoff	87,59	140 C
Wasserstoff	11,58	111 H
Sauerstoff	0,83	1 O
	100.	

Nähme man an, dafs dieser Körper wirklich aus $C^{140}H^{111}O^{1}$ bestünde, so könnte man sich die Zersetzung des Cholesterins einfach auf die Weise vor sich gehend denken, dafs 6 Atome Cholesterin zerfallen in einen Atom des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs (dessen Formel angenommen zu 28 C 28 H) und einen Atom dieses Körpers, während 5 Atome Wasser ausgeschieden werden.

6 At. Cholesterin	$C^{168}H^{144}O^{6}$
1 At. Kohlenwasserstoff	$C^{28}\ H^{28}$
5 At. Wasser	$H^{5}\ O^{5}$
	$C^{140}H^{111}O^{1}$

Allein diese Rechnung ist namentlich deshalb nicht stichhaltend, weil die Zusammensetzung des Rückstandes von der Destillation des Cholesterins nicht mit dieser Vorstellungsweise in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dafs dieser Körper ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff mit einer sauerstoffhaltigen Substanz ist. Der Kohlenwasserstoff besteht wahrscheinlich aus $C^{28}H^{22}$. Bei der leichten Veränderlichkeit dieses Körpers an der Luft ist es mir nicht gelungen, die Richtigkeit dieser Annahme durch Versuche nachzuweisen.

Berechnet man die Zusammensetzung der analysirten Destillationsproducte nach Abzug des Sauerstoffs, so findet man, dafs sie am besten mit der Formel $C^{28}H^{22}$ übereinstimmt.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	88,07	88,10	88,21	88,42	28 C
Wasserstoff	11,93	11,90	11,79	11,58	2 H
	100.	100.	100.	100.	

So viel geht mit Sicherheit aus meinen Versuchen hervor, dafs das Cholesterin bei der trocknen Destillation unter Wasserverlust in einen im Verhältnifs zum Kohlenstoffgehalt wasserstoffreichere und in wasserstoffärmere Körper zerfällt. Diese letzteren aber sind durch blofse Destillation nicht sauerstofffrei darzustellen, weil sie oder vielleicht vielmehr nur einer derselben ihn sehr fest gebunden halten.

Doch glaube ich bemerkt zu haben, dafs sie immer mehr davon verlieren, je langsamer und je öfter die Destillation ausgeführt wird. Deshalb versuchte ich aus den Rückständen, welche bei den verschiedenen Destillationen geblieben waren und die alle frei waren, von dem aus gleichen Atomen bestehenden Kohlenwasserstoff auf folgende Weise ein reineres Product zu erhalten:

Ich brachte sie in ein Kölbchen mit einem etwa drei Zoll langen Halse, verschlofs die Oeffnung desselben mit einem Kork, welcher daran ein rechtwinklig gebogenes Rohr befestigte und stellte es nun so auf, dafs sein Hals gegen die Horizontale etwas geneigt war. Darauf wurde die im Kölbchen befindliche Substanz heftig über einer Spirituslampe so erhitzt, dafs die Flamme denselben nur da berührte, wo die Substanz sich befand. Hierdurch wurde bewirkt, dafs die schwerer flüchtigen Destillationsproducte immer wieder in den Kolben zurückfliefsen mufsten. Es ging mit wenig Wasser ein dickflüssiger Körper über, der vollkommen farblos war, an der Luft sich bräunte und der mit Chlorcalcium vom Wasser befreit im Kohlensäurestrom rectificirt wurde. Es ging zuerst eine nicht unbedeutende Menge des bei 175° C. kochenden Kohlenwasserstoffs über, und das bei 240° übergehende Destillat, welches ganz die äufsere Beschaffenheit der früher erhaltenen Producte besafs, war kaum gelb gefärbt, bräunte sich an der Luft,

war dickflüssig, wie ein fettes Oel, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Aether leicht löslich, liefs sich durch Wasser aus der alkoholischen Lösung milchig fällen und wurde durch kaustisches Kali nicht gelöst.

Die Zusammensetzung dieser Substanz wich etwas, jedoch nur unbedeutend, von der der früher gewonnenen Destillate ab. Die beiden analysirten Proben waren nach einander aufgefangen worden.

I. 0,2858 Grm. lieferten 0,9185 Grm. Kohlensäure und 0,2905 Grm. Wasser, entsprechend 87,65 Proc. Kohlenstoff und 11,30 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1865 Grm. gaben 0,5997 Grm. Kohlensäure und 0,1888 Grm. Wasser. Diefs entspricht 87,70 Proc. Kohlenstoff und 11,26 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.
Kohlenstoff	87,65	87,70
Wasserstoff	11,30	11,25
Sauerstoff	1,05	1,05
	100.	100.

Diese Substanz enthält demnach fast $\frac{1}{2}$ Proc. mehr Kohlenstoff und ebenso viel Wasserstoff weniger, als das bei der vorherigen Destillation erhaltene Product. Bringt man jedoch den Sauerstoffgehalt in Abzug, so stimmt die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs doch ziemlich genau mit der Formel $C^{28}H^{22}$. Man erhält nämlich:

	I.	II.	Berechnet:	
Kohlenstoff	88,58	88,63	88,42	28 C
Wasserstoff	11,42	11,37	11,58	22 H
	100.	100.	100.	

Allerdings ist der Wasserstoffgehalt etwas geringer, als die Rechnung verlangt, allein diefs könnte davon herrühren, dafs bei der Destillation der Sauerstoff der Luft nicht abgehalten werden konnte. Es war daher möglich, dafs dieses Element unter Wasserbildung aufgenommen worden war. Indessen jetzt zu erwähnende Versuche scheinen noch eine andere Erklärung für diese Erscheinung darzubieten.

Wenn man die Destillation des Cholesterins so lange fortsetzt, bis nur noch etwa $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{12}$ der angewendeten Menge desselben in der Retorte zurückbleibt, so ist dieser Rückstand nicht mehr vollkommen in Aether auflöslich. Es bleibt eine geringe Menge desselben ungelöst zurück, wenn man ihn in Aether zu lösen sucht. Wäscht man ihn anhaltend mit Aether aus, so erhält man ein braunes, sammtähnlich erscheinendes, sehr lockeres Pulver, das in Aether äufserst schwer mit gelber ins Grünliche spielender Farbe löslich ist, in kaltem und kochendem Wasser und Alkohol sich nicht auflöst, und auch von kaltem und selbst kochendem kaustischen Kali nicht angegriffen wird. Dieser Körper war offenbar noch nicht rein, denn die ätherische Lösung hinterliefs einen geringen orangegelben, ins Bräunliche ziehenden Rückstand, der leicht sich zerreiben liefs, während der in Aether nicht gelöste Theil dunkelbraun gefärbt war. Die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz erlaubte mir nicht, eine Reinigung derselben zu versuchen.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1725 Grm. gaben 0,5755 Grm. Kohlensäure und 0,0822 Grm. Wasser, während 0,0052 Grm. Asche in dem zur Verbrennung dienenden Schiffchen zurückblieben. 0,1673 Grm. aschfreier Substanz enthielten daher 0,157 Grm. Kohlenstoff und 0,00913 Grm. Wasserstoff. Diefs entspricht 93,84 Proc. Kohlenstoff und 5,44 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	93,81	94,74	3 C
Wasserstoff	5,46	5,26	H
	99,27.	100.	

Die Resultate dieser Analyse weisen nach, dafs bei sehr anhaltender Erhitzung des Cholesterins ein Körper gebildet wird, der im Verhältnifs zum Kohlenstoff viel weniger Wasserstoff enthält, als das Cholesterin selbst. Die Bildung des aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden flüchtigen Körpers kann daher auch in diesem Umstande seine Erklärung finden. Es ist dann auch

nicht mehr räthselhaft, dafs selbst, nachdem bei der Destillation des Cholesterins der gröfste Theil übergegangen ist, der Rückstand bei erneutem Erhitzen immer wieder jenen Kohlenwasserstoff liefert.

Der Gedanke, dafs ebenso, wie die längere Dauer der Einwirkung der Hitze, so auch eine stärkere Hitze zur Bildung dieses letzteren Stoffs beitragen möchte, brachte mich dahin, die Producte zu untersuchen, welche sich bilden, wenn die Dämpfe des Cholesterins durch schwach glühende Röhren geleitet werden.

Zunächst brachte ich den Rückstand von früheren Destillationen des Cholesterins in das zugeschmolzene Ende eines Rohrs. Das andere Ende desselben verschlofs ich mit einem Kork, durch welchen ein Will'scher Kugelapparat daran befestigt wurde, und mit diesem endlich verband ich ein zweifach gebogenes Rohr, um die entweichenden Gase über Wasser oder Quecksilber auffangen zu können. Als darauf der leere Theil des Rohres in einem Liebig'schen Ofen zwischen Kohlen schwach glühend gemacht worden war, erhitzte ich die Substanz allmälig so, dafs die Destillationsproducte langsam durch das Rohr streichen mufsten. Hierbei entwickelte sich viel Gas, in dem Will'schen Apparate sammelte sich eine schwarze, dickliche, fast theerartige Substanz in nur geringer Menge und etwas Wasser an, und das Rohr fand sich nach Beendigung des Versuchs stark mit Kohle belegt.

Da hiernach meine Vermuthung sich nicht bestätigt hatte, und die Menge des erhaltenen theerartigen Products nicht genügte, um irgend Versuche damit anzustellen, so mufste ich mich begnügen von den Producten dieses Versuchs nur das Gas zu untersuchen.

Dieses Gas brannte mit blauer, an der Spitze gelblicher Flamme, die jedoch nur wenig leuchtete, verminderte durch Schütteln mit Kalihydrat sein Volumen nicht, enthielt daher keine Kohlensäure und konnte demnach nur die beiden Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxydgas enthalten.

Als ich eine unbestimmte Menge dieses Gases durch einen Verbrennungsapparat trieb, waren die Producte der Verbrennung 0,3555 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser. Diefs entspricht in 100 Theilen 78,93 Kohlenstoff und 21,07 Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet CH^2:	Berechnet CH:
Kohlenstoff	78,93	75,0	85,71
Wasserstoff	21,07	25,0	14,29
	100.	100,	100.

Nach diesem Resultate ist die Gegenwart des Wasserstoffs in diesem Gasgemenge höchst unwahrscheinlich, denn es brannte wie Grubengas, müfste aber in diesem Falle viel Leuchtgas enthalten, wenn die gefundene Zusammensetzung desselben damit in Uebereinstimmung gebracht werden sollte.

Demnach glaubte ich nur noch die Gegenwart der beiden Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxydgases in dem Gasgemenge annehmen zu dürfen. Um die Vermuthung zu bestätigen, dafs nur erstere beiden dasselbe zusammensetzten, die um so näher lag, als der geringe Sauerstoffgehalt des Destillationsrückstandes des Cholesterins offenbar als Wasser fortgegangen war, schlug ich folgenden Weg ein:

Unter der Voraussetzung, diese Vermuthung sey richtig und mit Zugrundelegung des oben angegebenen Verhältnisses von Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben, läfst sich nach bekannter Methode berechnen, dafs das Gasgemenge aus 36,68 Gewichtstheilen Leuchtgas und 63,32 Gewichtstheilen Grubengas bestehen müsse. 100 Volume eines solchen Gemenges brauchen aber 224,8 Volume Sauerstoff zur Verbrennung. Verpufft man es also mit einem Uebermaafs von Sauerstoff, so müssen bei Anwendung von 100 Volumen desselben nach Absorption der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure durch kaustisches Kali 324,8 Volume des Gases verschwinden. Ich fand, dafs bei Anwendung von 47 Volumen des Gases auf die angegebene Weise 152 Volume verschwanden, d. h. 323,4

Maafs auf 100 Maafs des angewendeten Gasgemenges. Hätte es aus Grubengas und Kohlenoxydgas bestanden, so würden auf 100 Volume Gas nur 285,5 Volume haben verschwinden können [1]).

Hiernach ist wohl erwiesen, dafs das untersuchte Gas wirklich ein Gemenge von Grubengas und ölbildendem Gas ist; denn jene geringe Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Volumverminderung von 1,5 Volumen kann wohl mit Recht dem Umstande zugeschrieben werden, dafs durch Diffusion während der Dauer des Versuchs sich etwas atmosphärische Luft dem Gase beigemengt hatte.

Bei Anwendung noch unveränderten Cholesterins waren die Resultate dieses Versuchs genau dieselben. Nur war natürlich die Menge des gebildeten Wassers gröfser.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Untersuchung des dicklichen, undurchsichtigen zweiten Destillats des Cholesterins angestellt habe. Schon oben erwähnte ich, dafs es noch Cholesterin enthalte. Daneben enthält es aber noch einen anderen Körper in sehr geringer Menge, den rein zu erhalten ziemlich schwer ist.

Da ich bei Vorversuchen fand, dafs dieser neue Körper schwer aber doch löslich in kaltem Alkohol ist, so schien es mir überflüssig, das erste zumeist aus Cholesterin bestehende Destillat des Cholesterins von dem zweiten zu trennen, namentlich da es unmöglich ist, die Destillationsproducte so zu fractioniren, dafs das zweite Product der Destillation vollkommen frei von Cholesterin ist. Deshalb destillirte ich das Cholesterin so lange, bis das Uebergehende im Halse der Retorte nicht mehr trübe wurde. Das so gesammelte Destillat kochte ich mit vielem Alkohol aus, und liefs die Lösung, ohne sie abzufiltriren, erkalten, worauf das ausgeschiedene Cholesterin mittelst Leinewand abge-

1) Bei diesen Rechnungen ist das spec. Gewicht des Grubengases gleich 0,559, das des ölbildenden Gases = 0,98039, und das des Kohlenoxydgases = 0,97269 angenommen worden.

prefst wurde. Da es jedoch offenbar noch etwas von dem Stoffe enthielt, den zu gewinnen meine Aufgabe war, was daran zu erkennen war, dafs den Krystallblättchen des Cholesterins kleine weifsliche Körner beigemengt waren, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend, erschienen, so behandelte ich es noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol.

Beim allmäligen Eindunsten dieser Lösung an der Luft setzten sich aus derselben Oeltropfen und gleichzeitig Krystalle ab. Letztere wurden möglichst vollkommen von jenen getrennt und zwischen Fliefspapier geprefst. Der gröfste Theil der flüssigen Destillationsproducte blieb in der alkoholischen Mutterlauge gelöst. Daher gelang es, die erhaltenen Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren derselben beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung ohne bedeutenden Verlust von den anhängenden öligen Körpern gänzlich zu befreien.

Da jedoch das Cholesterin in kaltem Alkohol nicht unlöslich ist, so konnte dem in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper noch etwas Cholesterin beigemengt seyn. In den zuletzt abgeschiedenen Krystallen waren in der That schon mit blofsem Auge Krystallblättchen zu erkennen, die unter dem Mikroskop ganz wie Cholesterin erschienen. Die Messung der Winkel einiger derselben, die hinreichend deutlich ausgebildet waren, bestätigte ihre Identität mit dem Cholesterin.

Um dieselben zu entfernen, kochte ich jenes Krystallgemenge mit wenig Alkohol aus. Es blieb ein Stoff zurück, der in Alkohol nur wenig löslich war, und der mit so wenig desselben gekocht, dafs er sich nicht ganz lösen konnte, als eine ölähnliche Substanz am Boden des Schälchens sich ansammelte, welche beim Erkalten erst nach langer Zeit erstarrte, während aus der Lösung concentrisch gruppirte Nadeln anschossen. Die Menge dieses Körpers war jedoch so gering, dafs ich keine Versuche damit anstellen konnte. Sie betrug nur wenige Milligramme.

Aus der Lösung in Alkohol schied sich beim Erkalten

wieder ein Gemenge von in concentrisch gruppirten Nadeln und in Blättchen anschiefsenden Krystallen aus. Letztere konnten jedoch nicht mehr unter dem Mikroskop als Cholesterin erkannt werden.

Deshalb vermuthend, dafs diese Kryställchen nicht Cholesterin seyen, krystallisirte ich die Mengung von nadelförmigen und blättrigen Krystallen um, um geringe Mengen etwa noch vorhandenen Cholesterins zu entfernen. Darauf löste ich sie in Aether, versetzte die ätherische Lösung mit etwas Alkohol und überliefs die Mischung in einem hohen mit Papier bedeckten Gefäfse der freiwilligen Verdunstung. Nach einigen Tagen hatten sich jene blättrigen Krystalle fast frei von den in concentrisch gruppirten Nadeln anschiefsenden ausgesondert. Ich trennte sie von der Mutterlauge und wusch sie mit Alkohol. Die ganze Menge derselben betrug nur 0,2 Grm., so dafs ich nicht wagte sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, weil ich fürchten mufste eine für die Analyse zu geringe Menge übrig zu behalten. Aufserdem kam es mir zunächst darauf an, zu ermitteln, ob die so abgeschiedene Substanz Cholesterin, oder ein Kohlenwasserstoff sey, denen ähnlich, welche Zwenger durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Cholesterin erhalten hat. Hierüber, mittelst des Mikroskops, zur Entscheidung zu kommen, gelang mir nicht, da die Krystalle theils unvollkommen ausgebildet erschienen, theils scheinbar ganz andere Winkel besafsen, als dem Cholesterin eigen sind.

Als sie zum Zweck der Analyse im Luftbade erhitzt wurden, erhielten sie ein matteres, weifslicheres Ansehen, sinterten schon bei 100° C. ein wenig zusammen, waren aber bei 130° C. noch nicht geschmolzen. Die Schmelzung trat jedoch zwischen 130° und 140° C. ein.

0,2003 Grm. dieser Substanz lieferten 0,617 Grm. Kohlensäure und 0,218 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1688 Grm. oder 84,02 Proc. Kohlenstoff und 0,0242 Grm. oder 12,08 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	84,02	84,00	28 C
Wasserstoff	12,08	12,00	24 H
Sauerstoff	3,90	4,00	1 O
	100.	100.	

Hiernach mufs der Hauptbestandtheil dieser Substanz Cholesterin gewesen seyn. Der Umstand, dafs der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch ausgefallen ist, während er sonst etwas zu gering auszufallen pflegt, scheint darauf hinzudeuten, dafs ein an Kohlenstoff reicherer Körper beigemengt war. Die Ansicht, dafs der beigemengte Stoff ein Kohlenwasserstoff sey, gewinnt daher hierdurch an Wahrscheinlichkeit.

Als die Lösung, welche die eben erwähnten Cholesterinkrystalle abgesetzt hatte, eingedunstet wurde, blieb ein weifser Körper zurück, der sich in nicht zu viel verdünntem Spiritus nicht vollkommen auflöste. Es blieb ein Rückstand, der im Alkohol untersank und im kochenden Alkohol geschmolzen blieb, also nicht aus Cholesterin bestehen konnte. Der heifse Alkohol wurde von den ölähnlichen Tröpfchen abgegossen, eingedunstet und der Rückstand noch einmal mit etwas weniger noch etwas verdünnterem Spiritus ausgekocht. Es blieben von Neuem kleine Oeltröpfchen ungelöst, welche mit den erst erhaltenen vereinigt nochmals mit wenig verdünntem Alkohol ausgekocht wurden, um möglichst alles Cholesterin zu entfernen. Endlich löste ich die hierin ungelöst gebliebene Substanz in starkem, heifsem Alkohol, worauf sie sich beim Erkalten in Form kleiner Krystallgruppen wieder ausschied, die unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte Nadeln erschienen.

Leider habe ich diesen Körper nicht der Elementaranalyse unterwerfen können, da die ganze Menge der so gewonnenen Substanz noch nicht ganz 0,1 Grm. betrug. Aus den Eigenschaften derselben scheint jedoch hervorzugehen, dafs er das von Zwenger[1]) zuerst beschriebene *Cholesteron ist, welches er durch Einwirkung von Phosphor-

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 69, S. 348. *

säure auf Cholesterin erhalten hat. Denn er krystallisirt wie dieses in Nadeln, die jedoch wegen der geringen Menge, welche ich erhielt, bei meinen Versuchen nur sehr klein waren, schmilzt bei 69° C., während dieses nach Zwenger bei 68° C. flüssig wird, erstarrt aber erst nach völligem Erkalten und nach längerer Zeit, brennt mit rufsender Flamme, wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem jedoch leichter löslich, und zwar um so leichter, je stärker der Alkohol ist. Beim Erkalten krystallisirt er gröfstentheils heraus. Aether, ätherische und fette Oele lösen ihn leicht. Er ist geruch- und geschmacklos, und läfst sich fast unverändert destilliren. Diefs sind genau dieselben Eigenschaften, welche Zwenger seinem ᵃCholesteron zutheilt. Ich glaube daher, auch ohne die Elementaranalyse ausgeführt zu haben, die Identität der so gewonnenen Substanz mit dem ᵃCholesteron als erwiesen betrachten zu können.

Nur in einem Punkte fand ich einen Unterschied in den Eigenschaften des ᵃCholesterons und der von mir aus den Destillationsproducten des Cholesterins erhaltenen krystallisirbaren Substanz. Zwenger giebt nämlich an, dafs jenes leichter als Wasser sey. Dieses aber sinkt im Wasser, wenn auch aufserordentlich langsam, unter. Diefs fand jedoch nur statt, wenn ich es im geschmolzenen Zustande unter Wasser erstarren liefs. Wurde es dagegen im festen Zustande mit Wasser geschüttelt, so trat es ebenfalls äufserst langsam an die Oberfläche des Wassers, was wahrscheinlich nur von kleinen Mengen anhängender Luft veranlafst wird. Wahrscheinlich hat Zwenger den Versuch auf diese Weise angestellt. Das Resultat würde in diesem Falle den Schlufs, dafs das ᵃCholesteron leichter als Wasser sey, nicht begründen.

Schliefslich will ich die Resultate meiner Arbeit nochmals kurz zusammenstellen.

1. Das aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Cholesterin

lesterin enthält 4,3 Proc. (gef. 4,6 — 4,9 Proc.) chemisch gebundenes Wasser.

2. Das aus der mit Alkohol versetzten ätherischen Lösung krystallisirte Cholesterin enthält gleichfalls 4,31 Proc. Wasser. Eine andere Verbindung mit Wasser, die etwa 2,9 Proc. davon enthielte, existirt nicht.

3. Es ist kein Grund vorhanden, für das wasserfreie Cholesterin mit Schwendler und Meifsner die Formel $C^{84}H^{72}O^{3}$ anzunehmen.

4. Noch weniger ist die von Zwenger aufgestellte Formel $C^{81}H^{69}O^{3}$ anzunehmen.

5. Die Formel $C^{28}H^{24}O + \dot{H}$ stimmt mit allen Erscheinungen, welche die bisher bekannten Zersetzungsproducte des Cholesterins bieten, so weit überein, dafs man durch ihre Einfachheit genöthigt wird, sie vorläufig als die einzig richtige anzusehen.

6. Das Cholesterin ist bei der Hitze des kochenden Quecksilbers nicht blofs im luftleeren Raume, wie schon Chevreul fand, sondern auch bei Luftzutritt sehr langsam unverändert destillirbar.

7. Bei der Destillation des Cholesterins bei stärkerer Hitze geht zuerst etwas verunreinigtes Cholesterin über; dann folgt ein Gemenge von wenig Cholesterin und ebenfalls sehr wenig Cholesteron mit den zuletzt übergehenden Destillationsproducten, endlich ein dickflüssiges klares Oel, aus welchem durch fractionirte Destillation ein aus gleichen Atomen bestehender dünnflüssiger Kohlenwasserstoff abgeschieden werden kann, dessen Hauptmasse jedoch aus einem Sauerstoff schnell absorbirenden, wahrscheinlich nach der Formel $C^{28}H^{22}$ zusammengesetzten, dickflüssigen Körper besteht.

8. Bei der Destillation wird der Rückstand in der Retorte allmälig immer reicher an Kohlenstoff und immer ärmer an Wasserstoff. Er enthält kein Cholesterin mehr. Hat man den gröfsten Theil der Substanz abdestillirt, so enthält er einen in Aether wenig löslichen, an Kohlenstoff

sehr reichen braunen Körper, der nur 4,5 Proc. Wasserstoff enthält, und der vielleicht aus C^3H besteht.

9. Werden die Dämpfe des Cholesterins durch schwach glühende Röhren geleitet, so setzt sich in denselben Kohle ab, es destillirt ein dickflüssiger, braunschwarzer Körper über, und es entwickelt sich ein Gas, welches aus Grubengas und ölbildendem Gas besteht.

IV. *Notiz über die wahrscheinliche Nichtexistenz des oxalsauren Kali-Natrons; von C. Rammelsberg.*

Dafs ein Doppelsalz der Oxalsäure von Kali und Natron existire, scheinen die Chemiker im Allgemeinen anzunehmen, obwohl dafür kein anderer Beweis vorliegt, als eine Angabe von Wenzel, dafs Kleesalz, mit Natron neutralisirt, luftbeständige, alaunähnliche, verwitternde und in Wasser leicht lösliche Krystalle gebe.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Kleesalz mit kohlensaurem Natron, so schlägt sich, sobald die Flüssigkeit neutral wird, ein krystallinisch-pulveriges Salz nieder, während die Mutterlauge beim Verdampfen nur noch eine geringe Menge Salz von ähnlichem Ansehen giebt. War die Kleesalzauflösung minder concentrirt und heifs, so erfolgt keine Salzabscheidung, und erst beim Verdunsten erhält man ein deutliches krystallinisches Product.

Das Resultat ist indessen keine Doppelverbindung, sondern wasserfreies neutrales oxalsaures Natron, ein Salz, welches Bérard und Graham untersucht haben.

a) 2,637 des lufttrocknen Salzes verloren bei 150° nichts am Gewicht, bei 200° nur 0,011 = 0,42 Proc. Sie gaben geglüht 2,095 eines halbgeschmolzenen etwas Kohle

enthaltenden Carbonats oder 79,51 Proc. (Graham erhielt aus neutralem oxalsaurem Natron durch Glühen 79,01 Proc.) Durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt man 2,774 schwefelsaures Alkali, welches wiederum 4,546 schwefelsauren Baryt lieferte, worin 1,56155 Schwefelsäure enthalten sind. Als schwefelsaures Natron betrachtet, hätten 1,5578 Schwefelsäure, d. h. fast genau die gefundene Menge, erhalten werden sollen. Die Menge der Basis im Salze ergiebt sich nach diesen Versuchen = 46,12 Proc.

b) 1,815 Grm. wurden geglüht, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 1,575 Chlormetall, aus welchem 0,07 Kaliumplatinchlorid, = 0,01351 Kali = 0,021 Chlorkalium erhalten wurden, so dafs 1,554 Chlornatrium = 0,8273496 Natron übrig bleiben.

c) 1,595, in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt, gaben nach schwachem Glühen des Niederschlags 1,186 kohlensauren Kalk = 0,85131 Oxalsäure.

Hiernach enthält das Salz:

	a.	*b.*	*c.*
Oxalsäure			53,38
Natron	46,12	55,48	
Kali		0,74	

während $\dot{N}a\,\ddot{C}$ enthält:

Oxalsäure	1 At.	= 450,83	= 53,56
Natron	1 At.	= 390,90	= 46,44
		841,73.	100.

Die Krystalle des Salzes sind äufserst klein, und scheinen Prismen mit gerader Endfläche zu seyn. 1 Theil löst sich in 36,4 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur und in 24,6 Th. kochenden Wassers auf.

Es scheint hiernach ein Doppelsalz nicht zu existiren, woran wohl die Schwerlöslichkeit des oxalsauren Natrons Schuld ist.

V. *Ueber den Magnetismus elektrischer Spiralen von verschiedenem Durchmesser;* *von Prof. Dr. v. Feilitzsch in Greifswald.*

Es war mir gelungen [1]), eine einfache Methode zu ermitteln, nach welcher die Stärke galvanischer Ströme mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Diese Methode bestand darin, den durch eine elektrische Spirale gewonnenen Magnetismus mit dem eines Stabmagneten zu vergleichen, und zwar so, dafs Spirale oder Magnet längs einer senkrecht auf dem magnetischen Meridian stehenden Scale verschoben wurden, bis eine zwischen ihnen befindliche Declinationsnadel von beiden gleich und entgegengesetzt agitirt, wieder in den magnetischen Meridian einspielte.

Die dort angeführten bestätigenden Versuchsreihen waren nur mit Spiralen von derselben Weite der Windungen angestellt worden. Für den Fall aber, dafs man beabsichtigt, die Stärke elektrischer Ströme mit Spiralen von verschiedener Weite zu messen und zu vergleichen, würde es nöthig werden, die (Bd. LXXVIII, S. 29) gegebene Formel in angemessener Weise zu erweitern. Doch auch abgesehen von diesem speciellen Motive, möchte eine allgemeinere Betrachtung der Wirkung einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Spirale auf eine bewegliche Magnetnadel von Interesse seyn.

Nehmen wir an, es befinde sich in dem Punkte *n* (der nebenstehenden Figur) ein nordmagnetisches Theilchen, und es stehe senkrecht auf der Ebene der Figur eine kreisförmige Strombahn so, dafs *a* und *b* die diametral gegenüberliegenden Durchschnitte derselben mit der Ebene der Figur darstel-

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 21.

len, und dafs in a der Strom aufwärts, in b hingegen abwärts fliefse; sey c der Mittelpunkt dieses Kreises, werde sein Halbmesser mit h bezeichnet und befinde sich das nordmagnetische Theilchen in der Axe des Kreises in einer Entfernung $nc = e$ vom Mittelpunkt desselben. Eine Linie no und eine andere np, senkrecht auf die Verbindungslinien von n mit a und b gezogen, würden die Richtung der Abstofsung angeben, welche das nordmagnetische Theilchen n durch die Stromelemente a und b erfährt. Bezeichnen wir die Gröfse der Abstofsung für die Einheit der Entfernung mit i, so wird, da die Wirkung eines Stromelementes auf ein magnetisches Theilchen im umgekehrt quadratischen Verhältnifs der Entfernung beider von einander steht [1]), die Gröfse der Abstofsung no und np auszudrücken seyn durch:

$$no = \frac{i}{na^2}.$$

Das Theilchen n würde, von beiden Kräften zugleich angeregt, der Resultante $nq = m$ folgen. Diese Gröfse ist, wegen der Aehnlichkeit der Dreiecke nqp und ban auszudrücken durch

$$m = \frac{2h\,no}{an} = \frac{2hi}{an^3}$$

oder wegen $an = \sqrt{e^2 + h^2}$ durch

$$m = \frac{2hi}{(e^2 + h^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Da nun jede zwei diametral gegenüberliegenden Elemente der kreisförmigen Strombahn auf ein in der Axe derselben liegendes nordmagnetisches Theilchen in gleicher Weise wirken, als die Punkte a und b, so wird das Maafs dM' der Wirkung des ganzen Kreises sich aus dieser Gleichung ergeben, wenn dieselbe mit dem halben Umfange πh des Kreises multiplicirt wird; es ist sonach

$$dM' = \frac{2\pi h^2 i}{(e^2 + h^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

1) Vgl. u. a. Hansteen in Gilb. Ann. Bd. 70, S. 175 u. G. G. Schmidt in Gilb. Ann. Bd. 71, S. 387.

Sind endlich mehre kreisförmige Strombahnen in verschiedener Entfernung e von dem Theilchen n um dieselbe Axe nc und mit gleichbleibender Weite gewunden, so ergiebt sich die Gesammtwirkung aller Windungen aus einer Multiplication des rechten Theiles der Gleichung mit dem Differential der Entfernung $-de$ [1]), und nach nochmaliger Integration. Wird der rechte Theil der Gleichung nach Potenzen von e entwickelt und die Integration vollzogen, so ergiebt sich

$$M' = \pi h^2 i \left\{ \frac{1}{e^2} - \frac{3}{4}\frac{h^2}{e^4} + \frac{15}{24}\frac{h^4}{e^6} - \ldots \right\}.$$

Befindet sich an der Stelle n aufser dem nordmagnetischen Theilchen ein südmagnetisches, oder ein so kleiner Magnetstab, dafs seine Länge gegen die übrigen Dimensionen vernachlässigt werden kann, und ist derselbe nur um den Punkt n drehbar; so wird dessen Südpol nach entgegengesetzter Richtung abgelenkt als der Nordpol, es verdoppelt sich sonach die Wirkung der Spirale auf denselben, und obige Formel geht über in

$$M'' = 2\pi h^2 i \left\{ \frac{1}{e^2} - \frac{3}{4}\frac{h^2}{e^4} + \ldots \right\}.$$

Dieses Integral mufs zwischen den Gränzen $e = r - a$ und $e = r + a$ genommen werden, wenn $2a$ die Länge der Spirale ist, und r die Entfernung des beweglichen Magneten von der Mitte der Länge der Spirale, so dafs zwischen diesen Gränzen die Gleichung folgende Gestalt annimmt:

$$M = 2\pi h^2 i \left[\left\{ \frac{1}{(r-a)^2} - \frac{1}{(r+a)^2} \right\} - \frac{3}{4} h^2 \left\{ \frac{1}{(r-a)^4} - \frac{1}{(r+a^4)} \right\} + \ldots \right]. \quad \text{(I.)}$$

Der linke Theil der oben citirten Formel, welcher aus einer von der eben entwickelten gänzlich heterogenen Anschauung gewonnen war, lautet

$$J' \left\{ \frac{1}{(r-a)^2} - \frac{1}{(r+a)^2} \right\} \qquad \text{(II.)}$$

1) und zwar mit $-de$, weil die Intensität abnimmt, wenn die Entfernung der Windungen von dem Magnet zunimmt.

und J' ist die Intensität des durch eine elektrische Spirale auf eine bewegliche Magnetnadel wirkenden Magnetismus. Aus dem Vergleich dieser beiden Werthe geht hervor, dafs mit Vernachlässigung der höhern Potenzen von $(r\ldots)$ in der ersten Formel, was für ein ziemlich grofses r gerechtfertigt ist,

$$2J' = 2\pi h^2 i \qquad \text{(III.)}$$

ist. *Die Wirkung einer elektrischen Spirale von einer Lage von Windungen auf eine in der Richtung ihrer Axe aufserhalb derselben befindliche bewegliche Magnetnadel, ist sonach gleich der Wirkung einer längs der Spirale, parallel ihrer Axe verlaufenden Reihe von Stromelementen, multiplicirt mit dem Querschnitt der Spirale.* Ferner geht daraus hervor, *dafs bei Anwendung von gleich langen, aber verschieden weiten Spiralen der bei gleicher Stromstärke nach aufsen wirkende Magnetismus sich verhält wie der Querschnitt oder das Quadrat des Halbmessers der Spiralwindungen.*

Um die Richtigkeit dieser Behauptungen zu bestätigen, stellte ich folgende Versuche an: Ich umlegte acht Papprollen von gleicher 102 Millimeter betragender Länge mit je 57 Windungen Kupferdraht, der mit Seide umsponnen war. Die Windungen lagen alle neben- nicht übereinander. Der Halbmesser der Spiralen betrug, so genau die Messungen geschehen konnten, die in der folgenden Tabelle unter h angegebenen Werthe. Mit jeder dieser Spiralen wurde nach dem früher (Bd. LXXVIII. S. 21 ff.) angegebenen Verfahren ein und derselbe Strom gemessen. Die Mitte der zu prüfenden Spirale befand sich 400^{mm} vom Nullpunkte der Scale entfernt, und der galvanische Strom wurde durch eine Grove'sche Kette gewonnen. Um Reductionen wegen des verschiedenen Leitungswiderstandes zu vermeiden, wurden stets die übrigen sieben Spiralen in die Kette eingeschalten, jedoch in solcher Entfernung von dem Mefsapparat, dafs sie keine wahrnehmbare Ablenkung auf die Magnetnadel ausüben konnten. Die Resultate der Beobachtung und der Berechnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben bezeichnen die

unter N befindlichen Zahlen die Nummern der Spiralen; die zweite Reihe enthält die Halbmesser der Windungen h in Millimetern; in der dritten ist die Entfernung ϱ der Mitte des messenden Magnetstabes in Millimetern verzeichnet, in der vierten die nach der citirten Formel berechnete Intensität J' des in der Spirale freiwerdenden Magnetismus (die des Stabmagneten $=1$ gesetzt), und die fünfte Reihe enthält den Quotienten aus J' und h^2.

N.	h.	ϱ.	J'.	$2\pi i = J' : h^2$.
1	48,5	368,87	1,135	0,000482
2	43,5	397,73	0,902	476
3	38,0	426,10	0,731	506
4	34,0	464,37	0,563	486
5	30,2	507,50	0,430	471
6	26,0	560,23	0,318	471
7	22,3	625,27	0,228	459
8	18,5	699,97	0,162	475

Die Uebereinstimmung der Zahlen in der letzten Reihe, namentlich in Betracht der unsicheren Messungen an Papprollen, verbürgt die oben ausgesprochene Behauptung

dafs bei Anwendung gleich langer aber verschieden weiter Spiralen der bei gleicher Stromstärke nach aufsen wirkende Magnetismus sich verhält wie das Quadrat des Halbmessers der Spiralwindungen.

Greifswald, den 4. April 1850.

VI. *Galvanische Mittheilungen; von F. C. Henrici.*

I.

Bekanntlich zeigt die Kupfer-Wismuthkette in verdünnten Säuren die Anomalie, dafs der anfangs normale elek-

trische Strom nach kurzer Zeit in den entgegengesetzten sich umsetzt, welcher denn freilich nur eine geringe Stärke besitzt. Schon früher habe ich bemerkt, dafs diese Anomalie vom Kupfer herrührt, und spätere Versuche, welche mit sehr verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure angestellt wurden, haben mir gezeigt, dafs die Ursache derselben eine Bekleidung des Kupfers mit Wasserstoff ist, welche nur aus einer durch das Kupfer veranlafsten geringen Wasserzersetzung entspringen kann. Zur Bestätigung dieser Aussage führe ich Folgendes an:

1. Mit Kupfer, welches sich an der Luft mit einer schwachen Oxydhaut überzogen hat, erfolgt die Stromumkehrung beträchtlich langsamer als mit gesäubertem Kupfer, ohne Zweifel erst dann, wann die Oxydhaut durch Auflösung entfernt ist.

2. Eine Reinigung des Kupfers nach erfolgter Stromumkehrung bewirkt Herstellung der normalen Stromrichtung auf kurze Zeit.

3. Dasselbe erfolgt, nicht nur wenn beide Metalle auf kurze Zeit aus der Flüssigkeit gehoben und darauf (bei fortdauernder Verbindung mit dem Galvanometer) wieder in sie eingesenkt werden, sondern auch wenn dieses blofs mit dem Kupfer geschieht, nicht aber wenn es nur mit Wismuth vorgenommen wird.

4. Eine anomale Stromrichtung tritt sofort bei der Schliefsung der Kette ein, wenn zuvor beide Metalle oder auch nur das Kupfer allein eine Zeitlang in der Flüssigkeit gestanden haben.

5. Wenn zwei mit dem Galvanometer verbundene reine Kupferdrähte nicht zu rasch nach einander in die Flüssigkeit eingesenkt werden, so zeigt sich ein elektrischer Strom, welcher stets von dem zuerst eingesenkten Draht in die Flüssigkeit übergeht. Wird der eine Draht zuvor in Terpenthinöl getaucht und dann gleichzeitig mit dem andern in die Flüssigkeit gesenkt, so erfolgt ebenfalls ein von dem letztern in die Flüssigkeit übergehender Strom.

6. Am unmittelbarsten gab sich die Wasserzersetzung

durch Kupfer zu erkennen, als ich auf den Boden der einen von zwei durch poröse Scheidewände getrennten Zellen (aus Glasröhren mit Markpfropfen gebildet) einige Kupferspänchen legte und einen Platindraht so darüber anbrachte, dafs sein unteres Ende sich nahe über denselben befand, während ein anderer homogener Platindraht in die andere Zelle eingesetzt wurde; als dann nach Verlauf einiger Zeit beide Drähte mit dem Galvanometer verbunden wurden, zeigte die Bewegung der Nadel einen von dem über den Kupferspänen befindlichen Draht in die Flüssigkeit übergehenden (aus der negativen Erregung derselben durch freigewordenen Wasserstoff entsprungenen) Strom an. Nach Verlauf von 24 Stunden und länger erfolgten Ausweichungen von mehren Graden. Eine Verwechslung der Drähte kehrte deren elektrisches Verhalten um; immer blieb die Stromrichtung in Beziehung auf die Zellen dieselbe.

Sämmtliche so eben angegebenen Versuche wurden sowohl mit käuflichem als mit galvanisch reducirtem Kupfer ausgeführt, und beide zeigten dabei keine andere Verschiedenheit, als dafs das letztere eine merklich schwächere Wasserstoffentwicklung als das erstere bewirkte und überhaupt dem Angriff der verdünnten Säure länger widerstand. Ob die merklichere Wasserzersetzung beim käuflichen Kupfer eine Folge kleiner lokaler galvanischer Actionen an demselben sey oder von eingesprengten unsichtbaren Eisentheilchen herrühre, lasse ich dahin gestellt seyn. Das Kupfer besitzt demnach unzweifelhaft in verdünnten Säuren ein schwaches Wasserzersetzungsvermögen, welches auf angeführte Weise erkannt werden kann.

Das Verhalten des käuflichen Wismuths ist folgendes. Zwei wohlgereinigte Stängelchen desselben zeigten in den genannten Flüssigkeiten anfangs auch eine (durch ungleichzeitiges Einsenken zu erkennende) negative Erregung; aber es bildete sich an denselben innerhalb der Flüssigkeit bald ein schwärzlicher Ueberzug (von Kupferoxyd, Schwefelwismuth?) und damit verwandelte sich ihr elektrisches Verhalten in das entgegengesetzte, ohne Zweifel veranlafst durch

eine elektrische Action zwischen dem Metall und dem Ueberzug. An chemisch reinem Wismuth habe ich mit Platindrähten nur schwache Spuren einer Wasserzersetzung in verdünnter Schwefelsäure wahrnehmen können. Gleichwohl zeigten zwei Stängelchen desselben, bei ungleichzeitigem Einsenken, dauernd eine negative Erregung durch die Flüssigkeit, ebenso bei abwechselndem Ausheben und Einsenken, und sie bekleideten sich dabei allmälig mit einem weifslichen Oxydüberzuge.

Das reine Wismuth verhält sich dauernd *positiv* gegen das käufliche; umgekehrt verhält sich das reinste Kupfer (das galvanisch reducirte) dauernd *negativ* gegen das käufliche. Dessen ungeachtet erfolgt auch bei der Anwendung reinen Wismuths und galvanisch reducirten Kupfers in verdünnten Säuren eine Stromumkehrung, nur langsamer als mit käuflichem Wismuth und Kupfer.

Zur Vervollständigung des Vorigen diene die Beobachtung, dafs in Flüssigkeiten, welche auf beide Metalle nicht merklich wirken, die in Rede stehende Anomalie der Kupfer-Wismuthkette überhaupt nicht stattfindet; in einer Lösung von kohlensaurem Natron z. B. erfolgt eine Stromumkehrung nicht. Auch tritt sie bei verdünnten Säuren schwieriger oder gar nicht ein, so bald darin Kupfer sich aufzulösen anfängt, welches sich leicht am Wismuth ausscheidet.

II.

Vor längerer Zeit hatte ich die Beobachtung gemacht, dafs die in einer offenen galvanischen Kette am positiven Metalle stattfindende selbständige chemische Action unter geeigneten Umständen durch die Schliefsung der Kette, d. h. durch die hinzutretende Wirkung des Contacts der heterogenen Metalle, nicht nur überwogen, sondern sogar völlig unterdrückt wird [1]). Um den allgemeinen Einflufs des Metallcontacts auf die selbständige chemische Action in den galvanischen Ketten noch auf andere Weise vor Augen zu

1) Ann. Bd. 58, S. 381.

legen, habe ich später einige Versuche angestellt, bei welchen eine Messung der durch Zink für sich und in Verbindung mit verschiedenen Metallen bewirkten Wasserzersetzung vorgenommen wurde. Zu dem Zwecke wurde die Tubulirung einer Glasglocke mit einem Kork verschlossen, durch diesen wurden die zu untersuchenden Metalle als hinreichend starke Drähte hindurchgeführt und darauf die Glocke, zweckmäfsig aufgestellt, mit schwefelsaurem Wasser gefüllt. Ueber dem Zinkdraht befand sich eine leicht verstellbare in willkührliche gleiche Raumtheile getheilte Gasmefsröhre und die Drähte konnten an ihren unten vorragenden Enden leicht mit einander verbunden werden. Die Säure wurde immer so schwach genommen, dafs nur eine sehr mäfsige Gasentwicklung stattfand, wodurch nicht nur die Beobachtung sicher, sondern auch die Wasserzersetzung hinreichend regelmäfsig wurde. Mit dem Zink wurden nach einander Drähte von Zinn, Kupfer und Platin combinirt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Gas in 10 Minuten bei			
Die Kette.	Zink-Zinn.	Zink-Kupfer.	Zink-Platin.	Zink-Platin[1]).
offen	17	18	19½	28
geschlossen	15½	15	17	25
offen	16	16½	19	28½
geschlossen	14	14	17	26
offen	15	17	17	29
geschlossen	14	13½	15½	27
offen		16½		29
geschlossen		13		26¾.

Aus diesen Zahlen geht die Einwirkung des Metallcontacts auf die Wasserstoffentwicklung am Zink unzweideutig hervor. Sie ist dieser d. h. der selbständigen chemischen Action am Zink entgegengesetzt, in sofern diese immer durch jene vermindert oder *gestört* wird[2]). Freilich kann

1) Etwas stärkere Säure.

1) Es findet sich aber nur die Entwicklung des Wasserstoffs gestört, weil derselbe theilweise mit dem galvanischen Sauerstoff verbunden wird; die chemische Auflösung des Zinks erleidet durch die galvanische Action keine Störung. P.

die chemische Action so versärkt werden, dafs die Wirkung des *einfachen* Metallcontacts gegen sie verschwindet; aber umgekehrt kann, wie ich gezeigt habe, jene auch so gemäfsigt werden, dafs eben sie durch die Wirkung des Metallcontactes ganz unterdrückt wird, wenn nur die Oberfläche des positiven Metalls in der Flüssigkeit zugleich hinreichend, verkleinert wird.

Es könnte auffallen, dafs die durch die Kettenschliefsung bewirkte Störung der chemischen Action in der Zink-Kupferkette etwas beträchtlicher als in der Zink-Platinkette erscheint. Die Ursache davon liegt offenbar in der überwiegenden Polarisation des Platins; in der That fand auch am Kupferdraht eine bemerkbare gröfsere Gasentwiklung als am Platindraht statt, woraus auf eine gröfsere Stromstärke in der Zink-Kupferkette zu schliefsen ist. Der Stromstärke mufs aber die Störung der chemischen Action proportional seyn.

VII. *Ueber das Ausströmen der Reibungselektricität aus gebogenen Drähten oder: elektrische Büschel; von Dr. Julius Löwe.*

Schon Faraday gab eine Beschreibung der Büschel, welche er aus einem 0,3 Zoll dicken Metallstab gezogen hat, der oben mit einer Kugel endete und auf den mit positiver Elektricität geladenen Conductor der Maschine gesetzt war. Sehr glänzend zeigte sich mir diese Erscheinung bei gebogenen Drähten. Befestigte ich einen Kupferdraht, dessen beide Enden *a* und *b* durch ein Stückchen Wachs verbunden waren, auf den Conductor der Maschine, während derselbe mit + E. geladen wurde, so schofs nach einigen Umdrehungen unter einem knisternden Geräusch ein solcher matt beleuchteter Büschel aus dem Drahte empor. Derselbe safs nicht unmittelbar auf dem Drahte sondern seine Basis bildete ein ganz kleiner Kegel, an dessen

Spitze *c* sich die einzelnen Zweige zu beiden Seiten in die Breite zogen.

Fig. 18. Taf. III. wird über diese Erscheinung ungefähr eine Anschauung geben. Ich erhielt diese Büschel sogar oft noch etwa doppelt so grofs wie sie in der Zeichnung dargestellt sind, doch dazu war erforderlich, dafs die Maschine sehr gut im Gange, besonders die isolirenden Füfse gehörig getrocknet und erwärmt wurden. War die Maschine längere Zeit in Thätigkeit, so verschwanden diese Lichterscheinungen und an ihrer Stelle zeigte sich nur ein phosphorescirender, leuchtender Punkt, was Faraday sehr treffend mit dem Phänomen des Glimmens bezeichnet. Sobald ich mit einem Harzkuchen oder einem Holzstückchen, oder mit der flachen Hand in der Entfernung von einem Zoll über die Länge des Drahtes hinfuhr, so gelang es mir alsbald wieder einen Lichtbüschel herauszulocken. Doch auch hierin bemerkte ich oft einige Modificationen; statt des Büschels zeigte sich ungeachtet dieser erwähnten Manipulationen nur am Drahte jenes charakteristische Glimmen, ein Gleiches aber auch an dem dem Metalle genäherten Körper.

Sehr deutlich beobachtete ich dieses an meiner Hand, an deren Fingerspitzen solche leuchtende Punkte zum Vorschein kamen, die alle die Gröfse eines Stecknadelknopfes hatten; bog ich dieselben zurück und brachte somit die flachen inneren Theile der Hand zum Vorschein, so zeigten sich dieselben an den einzelnen Gelenken. Eine gegenseitige Bindung der elektrischen Gegensätze mag vielleicht der Grund des Nichtausströmens seyn, denn alsbald fand die Erscheinung des Lichtbüschels wieder statt, wenn ich die Hand abwechselnd entfernte, oder noch schneller, wenn ich einen Funken aus dem Drahte überschlagen liefs. Dabei zeigte sich bei dem Glimmen, wie schon Faraday bemerkt, ein deutlicher, fühlbarer Luftstrom, den ich jedoch bei den unmittelbaren Entladungen nicht geschwächt fand. Verzweigungen der einzelnen Strahlen in Nebenäste konnte ich nicht deutlich unterscheiden, dagegen zeigte der Haupt-

stamm, welcher sich senkrecht von der Spitze des Kegels erhob, an seinem aufsitzenden Ende eine spiralförmige Windung, von dem die freien Lichtstreifen abwechselnd ausliefen. Der auffallende Geruch nach Ozon, auf den schon Schönbein beim Ausströmen aus Spitzen aufmerksam macht, zeigte sich auch bei diesen Entladungen sehr bemerkbar.

Nicht nur *einen* Büschel zog ich aus dem gebogenen Drahte, sondern deren zu gleicher Zeit oft 3 bis 4, wenn ich mit der Hand in einer gewissen Entfernung parallel mit der Biegung des Drahtes über letzteren hinfuhr; bei spiralförmig gewundenen Drähten durchkreuzten sich häufig solche aufschiefsende Büschel.

Noch viel schöner trat die Erscheinung auf, wenn ich mit einem Cylinder aus Pappe, der mit Stanniol überzogen, in dem inneren vom Drahte eingeschlossenen Raum hin und her fuhr, so dafs der Cylinder, so viel wie möglich, von allen Seiten des Drahtes gleichweit abstand, was man erreicht, wenn man den Metallstreifen mehr kreisförmig, als elliptisch biegt. Auf diese Weise schossen von allen Seiten des Drahtes diese Büschel gegen den Cylinder, so dafs deren oft 3 bis 4 sich gegen ihn entluden, öfters auch ein knisternder Funken übersprang, wenn ich dem Drahte zu nahe kam, so, dafs die Erscheinung in dem dunklen Zimmer wie ein Feuerregen aussah. Zwar waren die Büschel nicht so grofs als ich sie erhielt, wenn ich nur einen aus dem Drahte zog.

Die mangelhafte Einrichtung der mir bei diesen Versuchen zu Gebote stehenden Maschine, gestattete es mir nicht, Beobachtungen über das Verhalten der negativen Elektricität in dieser Beziehung anzustellen, da sie allein nur die positive E. im isolirten Zustande lieferte. Ungeachtet ihrer so kleinen Dimension, so wie der E. von so schwacher Spannung, welche sie giebt, ist es mir dennoch gelungen, diese Lichtbüschel in ihrer ganzen Pracht zu beobachten. Die Drähte, die ich dazu anwendete, hatten die Länge von 1 Fufs; aus Kupfer, Messing und Eisen be-

stehend, zeigten sie alle das Phänomen in gleicher Gröfse und Stärke; ebenso hatte ihr verschiedener Durchmesser keinen Einflufs. Drähte von mehr wie 1 Linie Dicke bis zu den feinsten Klavirdrähten verhielten sich alle gleich, höchstens dafs bei letzteren die einzelnen Zweige etwas schmäler waren, allein ihre Ausdehnung in die Länge und Breite blieb dieselbe. Dabei beschränkte sich das Glimmen bei ihnen nicht immer auf einen Punkt; sondern ein phosphorescirender Lichtstreifen von veränderlicher Länge ergofs sich über den Draht und folgte allen Bewegungen des leitenden oder nichtleitenden genäherten Körpers.

VIII. *Ueber Gassäulen; von G. Osann.*

Aus einer Reihe von Versuchen, welche in dem sechsten Hefte meiner Beiträge zur Chemie und Physik enthalten sind, will ich folgende bemerkenswerthe Notiz mittheilen.

Bei den mannigfaltigen Versuchen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, ist es mir nicht entgangen, dafs Gassäulen mit hydroelektrisch ausgeschiedenen Gasen eine gröfsere Wirkung ausüben als solche, welche mit chemisch dargestellten Gasen angefüllt sind. Bei einer Untersuchung über diese Frage, deren Einzelnheiten am angegebenen Orte nachzulesen sind, bin ich auf eine Thatsache gekommen, welche neu und wichtig ist, sowohl in Beziehung auf das Wesen der Gassäulen als der Polarisation der Ketten.

Ich bemerke zuvörderst, dafs ich zu diesen Versuchen zwei Gaselemente von folgender Einrichtung anwendete. Es wurden Glasröhren von 6" Länge und 8''' im Durchmesser genommen und passende Stöpsel hierzu ausgesucht. Diese wurden halbirt und in einer geschmolzenen Mischung von gleichen Theilen Wachs und Colophonium unter den Re-

Recipienten der Luftpumpe gebracht. Alsdann wurden Platinstreifen von 2''' Breite und $4\frac{1}{2}''$ Länge genommen und der Länge nach so zusammengebogen, dafs sie eine Rinne bildeten. Hierauf wurde in diese Rinne angefeuchteter Platinsalmiak mit einem Pinsel ungefähr zu $\frac{4}{5}$ der Länge derselben getragen und nachdem dieser getrocknet war, mit dünnem Platindraht spiralförmig umwickelt und der Salmiak durch Hitze zersetzt. Das Ende der Platinstreifen, welches frei von Platinsalmiak geblieben war, wurde zwischen die beiden Hälften der Stöpsel gebracht, jedoch so, dafs noch von dem Platinstreifen über den Stöpsel hinausragte. Ueber den hervorragenden Platinstreifen wurde eine kleine Glasröhre geschoben und mit Kitt befestigt. Diese Hülse von Glas diente dazu Quecksilber aufzunehmen und hatte den Zweck, die Platinstreifen in leitende Verbindung zu setzen. Um dem Platinschwamm mehr Festigkeit zu geben wurde Platinchloridlösung in die Glasröhre gegossen und diese durch den Strom so zersetzt, dafs sich metallisches Platin an der Oberfläche der Platinstreifen niederschlagen mufste.

Um die Wirkungen zu vergleichen, bediente ich mich einer Vorrichtung, welcher ich den Namen Jodgalvanometer gegeben habe und welche im Wesentlichen darin besteht, dafs vermittelst eines beweglichen Tischchens verschiedene Elektrolyte gegen zwei vertical befestigte Platindrähte gehoben und damit in Berührung gebracht werden, welche als Elektroden verschiedener Elektromotore dienen. Hinsichtlich der Wirkung fand ich folgende Gradation, mit der geringsten angefangen: 1) Jodkaliumstärke. Ein kleiner Elektromotor, bestehend aus einem Platintiegel, bedeckt mit einer Pappscheibe, durch dessen Mitte ein amalgamirtes Zinkstängelchen gesteckt ist, und gefüllt mit destillirtem Wasser, bringt, leitend verbunden mit dem Jodgalvanometer, sogleich eine Zersetzung des Jodkaliums hervor. 2) Derselbe Elektromotor, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, zusammengesetzt aus 200 R. Th. Wasser und 10 R. Th. Schwefelsäure, zersetzt käufliche Salzsäure. Es wird hiervon in ein Uhrschälchen gethan und diefs auf dem

beweglichen Tischchen gegen die Platindrähte gehoben. 3) Dieser Elektromotor, gefüllt mit der angegebenen verdünnten Schwefelsäure, ist jedoch nicht im Stande diese Säure zu zersetzen, wenn sie als Elektrolyt zwischen die Platinelektroden gebracht wird. Die Zersetzung dieser Säure würde also den stärksten Strom unter den angegebenen Fällen verlangen.

Um nun die Thatsache darzuthun, dafs Gaselemente, gefüllt mit hydroelektrisch ausgeschiedenen Gasen, stärker wirken als mit chemisch dargestellten, will ich nachfolgenden Versuch mittheilen.

1. Es wurden die beiden Gaselemente gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, (1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 6 Gewichtstheile Wasser) und unter dieser Flüssigkeit umgekehrt. In das eine wurden nun 33 Centim. gereinigtes Wasserstoffgas gebracht, in das andere 16,5 Centim. gereinigtes Sauerstoffgas. Als jetzt die Elemente leitend mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden und die Kette mit Salzsäure geschlossen wurde, fand keine Zersetzung derselben statt. Wurde hingegen Jodkaliumkleister damit in Berührung gebracht, so fand nach 8 bis 10 Minuten eine Reaction statt.

2. Beide Elemente wurden jetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und mit einer kleinen Grove'schen Säule in Verbindung gebracht. Es wurden in dem einen 30 Centim. Wasserstoffgas in dem anderen die entsprechende Menge Sauerstoffgas entwickelt. Als jetzt die beiden Elemente durch Salzsäure mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand, in Folge einer Zersetzung der Säure, eine Entwickelung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode statt, welche schon mit blofsem Auge wahrgenommen werden konnte. — Die entschieden stärkere Wirkung dieser Elemente war demnach aufser Zweifel gesetzt.

3. Es wurden von Neuem unter denselben Umständen wie in 2. die Elemente hydroelektrisch mit den Gasen gefüllt und zwar ebenfalls mit 30 Centim. Wasserstoffgas

und 13,5 Centim. Sauerstoffgas (1,5 Centim. ist von der Sperrungsflüssigkeit, verdünnter Schwefelsäure, verschluckt worden). Es fand wie früher eine Zersetzung der Salzsäure statt. Wurde der Strom durch Hinwegnahme eines Leitungsdrahtes unterbrochen und durch Schliefsung nach einiger Zeit wieder hergestellt, so trat wieder Zersetzung der Salzsäure ein. Wurden hingegen die beiden Platinstreifen der Gaselemente mit einem guten Leiter verbunden, indem ein Kupferdraht in die beiden Quecksilbernäpfchen gesteckt wurde, so war, auch wenn die leitende Verbindung nur ganz kurze Zeit gedauert hatte, nach der Unterbrechung und Schliefsung der Kette mit dem Jodgalvanometer, keine Zersetzung der Salzsäure wahrzunehmen. Die Schliefsung der beiden Gaselemente hatte so kurze Zeit gedauert, dafs keine Veränderung der Gasvolumina beobachtet wurde. Gleichwohl hätte doch eine dem Auge nicht merkbare stattgefunden haben können und es wäre möglich, dafs gerade die Gränze überschritten worden wäre, unter welcher die Gasvolumina nicht hinreichend sind, einen Strom von solcher Stärke hervorzubringen um Salzsäure zu zersetzen. Es wurden daher in zwei anderen Gaselementen 8 Centim. Wasserstoffgas und die entsprechende Menge Sauerstoffgas hydroelektrisch ausgeschieden. Auch diese Kette war kräftig genug, um Salzsäure zu zersetzen. Sie hatte aber sogleich diese Eigenschaft verloren, als sie durch Kupferdraht für einen Augenblick geschlossen worden war.

4. Ich habe diesen Versuch noch auf folgende Weise abgeändert. Es wurden mittelst einer kleinen Grove'schen Säule in den mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gaselementen Wasserstoffgas und die entsprechende Menge Sauerstoffgas entwickelt, diefs Mal 36 Centim. Wasserstoffgas. Als die beiden Elemente mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand sogleich eine Zersetzung der Salzsäure statt. Die beiden Elemente wurden nun leitend durch einen Kupferdraht verbunden. Nachdem die Verbindung wieder unterbrochen worden war, fand keine Zersetzung

der Salzsäure mehr statt. Jetzt wurden die beiden Elemente von Neuem mit der kleinern Säule verbunden und nur ungefähr 1 Centm. Wasserstoffgas entwickelt. Als nun die Elemente wieder mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand sogleich Zersetzung der Salzsäure statt.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, dafs wir es hier mit einem rein elektrischen Phänome zu thun haben und zwar erkläre ich mir dasselbe folgendermafsen. Indem der elektrische Strom der Säule durch die Platinstreifen in die Flüssigkeit geführt wird, wird diese zersetzt, aber es bleibt zugleich ein Theil der Elektricität in den Platinstreifen zurück. Werden nun diese durch das Jodgalvanometer mit Salzsäure in Verbindung gebracht, so leistet diese den beiden Elektricitäten in den Platinstreifen einen geringeren Leitungswiderstand, als die verdünnte Schwefelsäure zwischen den Platinstreifen, welche schwieriger zu zersetzen ist. Die Elektricitäten der Platinstreifen entladen sich daher durch die Salzsäure und zersetzen diese.

Würzburg, d. 12. April 1850.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Taf. I.

Grunand sc.

Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 79 St. 1

Taf. II.

5.

11.

10.

17.

18.

Taf II.

5.

11.

10.

17.

18.

Fig. 4

Taf. III.

7.

8

9.

11

Fig. 4

Kno

Kno